

Abstract:

Page 8, lines 36 to 39:

Mixtures of hydroxy-alkanesulfinates and hydroxy-alkanesulfonates, e.g. in a molar ratio of 1:1, are easily obtained by reacting aldehydes $R^1\text{-CHO}$ or ketones $R^1\text{-CO-R}^2$, respectively, with dithionites ($S_2O_4^{2-}$) in a molar ratio of 2:1.

Examples of compounds produced this way are given in lines 43 to 46.

Page 9, lines 25 to 30:

If the hydroxy-methansulfinates and hydroxy-methansulfonates are reacted with NH_3 there are obtained, in accordance with the molar ration of the reactants, mono-, di- or trisubstituted Amines of the formulas given in lines 28 to 30.

Page 10, lines 21 to 25:

If hydroxy-alkanesulfinates, optionally together with corresponding sulfonates, are reacted with primary or secondary amines $R^3\text{-NH}_2$ or $R^3_2\text{-NH}$ then corresponding N-alkyl substituted aminoalkanesulfinates/-sulfonates are obtained, which possibly are mixed with non-reacted hydroxy-alkanesulfinates/-sulfonates.

use w/ R^3_{ono} .

PTO 02-4172

International Patent Application No. WO 98/03725

PROCESS FOR THE REDUCTIVE POST-CLEANING OF POLYESTER-CONTAINING
TEXTILES

Eberhard Beckmann et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. AUGUST 2002
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

INTERNATIONAL PATENT OFFICE
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International patent published on
the basis of the Patent Cooperation Treaty (PCT)
INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 98/03725

International Patent Classification ⁶ :	D 06 P	5/04 5/06 1/62
International Filing No.:	PCT/EP97/03753	
International Filing Date:	July 14, 1997	
International Publication Date:	January 29, 1998	
Priority		
Date:	July 23, 1996	
Country:	DE	
No.:	196 29 453.3	

PROCESS FOR THE REDUCTIVE POST-CLEANING OF POLYESTER-CONTAINING
TEXTILES

[Verfahren zur Reduktiven Nachreinigung von Polyesterhaltigen Textilien]

Inventors; and Inventors/Applicants (only for US):	Eberhard Beckmann et al.
Applicant (for all designated states except US):	BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]
Designated States:	AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, YU, Eurasian Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)

Published

With International Search Report.

Will be republished if amendments are submitted before expiration of the period permitted for amendments to the claims.

FOR INFORMATION ONLY

Codes for the identification of PCT contract states on the cover sheets of the documents that publish the international applications in accordance with the PCT.

AL	Albania	KE	Kenya	TG	Togo
AM	Armenia	KG	Kyrgyzstan	TJ	Tajikistan
AT	Austria	KP	Democratic People's Republic of Korea	TM	Turkmenistan
AU	Australia	KR	Republic of Korea	TR	Turkey
AZ	Azerbaijan	KZ	Kazakhstan	TT	Trinidad and Tobago
BA	Bosnia-Herzegovina	LC	Saint Lucia	UA	Ukraine
BB	Barbados	LI	Liechtenstein	UG	Uganda
BE	Belgium	LK	Sri Lanka	US	United States of America
BF	Burkina Faso	LR	Liberia	UZ	Uzbekistan
BG	Bulgaria	LS	Lesotho	VN	Vietnam
BJ	Benin	LT	Lithuania	YU	Yugoslavia
BR	Brazil	LU	Luxembourg	ZW	Zimbabwe
BY	Belarus	LV	Latvia		
CA	Canada	MC	Monaco		
CF	Central African Republic	MD	Republic of Moldavia		
CG	Congo	MG	Madagascar		
CH	Switzerland	MK	Macedonia (former Yugoslavian Republic of Macedonia)		
CI	Côte d'Ivoire	ML	Mali		
CM	Cameroon	MN	Mongolia		
CN	China	MR	Mauritania		
CU	Cuba	MW	Malawi		
CZ	Czech Republic	MX	Mexico		
DE	Germany	NE	Niger		
DK	Denmark	NL	Netherlands		
EE	Estonia	NO	Norway		
ES	Spain	NZ	New Zealand		
FI	Finland	PL	Poland		
FR	France	PT	Portugal		
GA	Gabon	RO	Romania		
GB	United Kingdom	RU	Russian Federation		
GE	Georgia	SD	Sudan		
GH	Ghana	SE	Sweden		
GN	Guinea	SG	Singapore		
GR	Greece	SI	Slovenia		
HU	Hungary	SK	Slovakia		
IE	Ireland	SN	Senegal		
IL	Israel	SZ	Swaziland		
IS	Iceland	TD	Chad		
IT	Italy				
JP	Japan				

The invention concerns a method for reductive post-treatment of dyed or printed textiles that contain polyesters. In addition, the invention concerns mixtures that can be used as post-treatment agents [PTAs] in a method in accordance with the invention, their preferred components and their preferred forms and amounts for use.

Usually, cellulose-containing textiles are dyed in vat dyeing, by converting suitable dyes in a highly alkaline medium to their soluble leuco form by means of reduction agents and, after the leuco form has penetrated into the fibers, converting it back to the insoluble dye by oxidation with air. Mostly sodium dithionite is used as reduction agent, but the use of sulfinates for related printing applications is also known from GB-3-829 177. Mixtures of dithionite with sulfinates or sulfonates are used as reducing agents for cellulose dyeing according to the publications US 3 265 459 or US 3 645 665 and US 3 798 172.

The dyeing of polyester-containing textiles in contrast takes place exclusively in an acid environment. Either the high temperature exhaustion (HT-E) process, the thermosol process or the steam fixing process is followed in this case. In the first process the textile is dyed in a dye bath in a pressurized vessel at a pH of about 3-6 and a temperature of about 120-140°C. Through this treatment the dispersion dye diffuses into the softened polyester fiber and then becomes molecularly distributed in the polymer matrix. The end of the dyeing step is usually followed by a precleaning with fresh water and finally an alkaline reductive post-cleaning in a wash bath, with sodium dithionite and caustic soda in an aqueous solution usually being used here.

An alkaline reductive post-treatment is also carried out after the precleaning in the thermosol process and in the steam fixing process.

As in the HT-E process for the most part an aqueous solution of caustic soda and sodium dithionite is used as PTA in the thermosol and steam fixing processes. The pH of the post-cleaning bath for this reason is correspondingly high—about 12-13. Wash baths that contain sodium hydroxymethanesulfonate (Rongalit®C, Superlite®C), possibly in mixtures with sodium hydroxymethanesulfonate or dithionite-formaldehyde condensates, and that in individual cases can also be made acid through the addition of strong organic or inorganic acids, are noted in the Japanese documents JP-A-05 272 075-A, JP-A-02 300 391, JP-A-04 146 279, JP-A-01 028 090, JP-A-02 091 285, JP-A-57 006 188, JP-A-57 066 189, JP-A-60 162 889. However, these wash systems do not satisfy the high demands that are made on post-treatment agents (PTA) with regard to achieving high color fastnesses in the case of polyester-containing textiles.

Disadvantages of the traditional HT-E process are:

- high usage of time, water and energy because of the pH conversion from acid to alkaline,
- high salt loads in the dye wastewater as well as dye residues that color it,
- high tendency of hydrosulfite towards spontaneous ignition and

- relatively rapid depletion of the reductive wash bath due to atmospheric oxidation.

In the thermosol and steam fixing processes there are also disadvantages to be seen in the insufficient stability of the wash baths in air, so that an exact dispensing of the reducing agent cannot be managed in operation without expenditures for analysis. As a consequence, soiling of the white background by incompletely destroyed dye residues cannot always be avoided.

There was thus the task of making available a simplified process for bath dyeing of polyester-containing textiles in which a costly intermediate rinsing and a separate post-cleaning are omitted, which means a savings of time, water and energy. In addition, uncolored, low-salt wastewaters should result and the PTAs used in the dye bath or wash bath should be able to be handled without any problems, should be productive in its action and should be simple to dispense as well as have good cleaning action.

Accordingly, a process was made available for reductive post-cleaning of dyed or printed polyester-containing textiles, which is characterized by the fact that a mixture that contains the following as components is added to the acid dye liquor or the wash bath as post-treatment agent
a) at least one compound of formula (I)



in which

A means NR^3_{3-q} or OR^4_{2-p}

R^1, R^2, R^4 mean hydrogen, C_1 - C_6 alkyl

R^3 means identical or different residues selected from the group consisting of hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, optionally substituted by one to three C_1 - C_4 alkyl residues

M means an equivalent of an ammonium, alkali or alkaline earth ion

m means 0 or 1

p means 1 or 2

q means 1, 2 or 3

where at least one of the residues R^1, R^2, R^4 is a C_1 - C_6 alkyl, if A stands for OR^4_{2-p} and

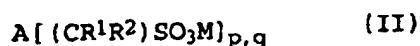
where for the case that m is 0:

p, q take on the value 2

and

the compound of formula (I) is used in a mixture with an amount of acid-binding substance that is sufficient to raise the pH of the dye liquor or the wash bath by 1-3 units,

b) optionally at least one compound of formula (II)



in which A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , M, p and q have the same general meaning as in formula (I), where the choice of these variables in a specific individual case for the compounds of formulas (I) and (II) does not have to be the same

c) and optionally other additives.

In the case of the use in accordance with the invention of mixtures that contain ammonium, alkali or alkaline earth dithionites (in this case m in formula (I) is equal to 0) preferably ammonium, alkali or alkaline earth hydrogen carbonate, carbonate, oxide, hydroxide, hydrogen sulfite, sulfite, hydrogen phosphate or phosphate are used as acid-binding substances, where the use of alkali and alkaline earth hydrogen carbonates and carbonates is especially preferred. Usually the sodium dithionite that is commercially available under the name "hydrosulfite" is used. As a rule, this has a technical purity of more than 80%. Its use in the post-treatment process described here is preferred for reasons of cost. Particular requirements, however, can justify the use of other alkali and alkaline earth or ammonium dithionites or their mixtures.

As ammonium dithionites one can use not only NH_4^+ compounds, but also, for example, NL_4^+ compounds in which the substituents L represent identical or different residues from the group consisting of hydrogen or C_1 - C_6 alkyl, in which nonadjacent CH or CH_2 groups can be replaced by N or NH or O and CH_3 groups can be replaced by NH_2 or OH. Examples of these are the mono-, di-, tri- and tetraethanolammonium compounds as well as the corresponding salts of ethylenediamine, diethylenetriamine and triethylenetetramine. Also possible are the salts of the condensation products of ammonia with diethylene glycol like $H_2N(C_2H_4)O(C_2H_4)O(C_2H_4)OH$, $NH[(C_2H_4)O(C_2H_4)(OH)]_2$ or $N[(C_2H_4)O(C_2H_4)OH]_3$.

Besides the substances already mentioned, their mixtures can also be used as acid-binding substances. The only important thing is a "buffering" of the acid dye liquor by about 1-3 pH units in order to guarantee the reduction of excess dye that is present by the dithionite.

In the normal case the desired change of pH is guaranteed through the use of dithionites and acid-binding substances in a weight ratio from 3:1 to 1:1, for which reason this mixture ratio is also preferably used.

In each case according to particular requirements it can also be meaningful to add salts of complexing agents such as nitrilotriacetic acid (NTA, $N(CH_2COOH)_3$), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA, $[CH_2N(CH_2COOH)_2]_2$), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA, $HOOCCH_2N[(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2]_2$), hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid

(HEDTA, $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH}_2)$), propylenediaminetetraacetic acid (PDTA, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) or β -alaninediacetic acid $((\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{COOH})$ as buffer. These are sold, for example, under the trade name Trilon®. Mixtures of these complexing agents with each other and with other acid-binding substances are also possible.

If surfactants or dispersing agents are also additionally used in the post-treatment, a masking of possibly troublesome heavy metal ions or a reduction of the water hardness can, if necessary, take place through the use of such complexing agents.

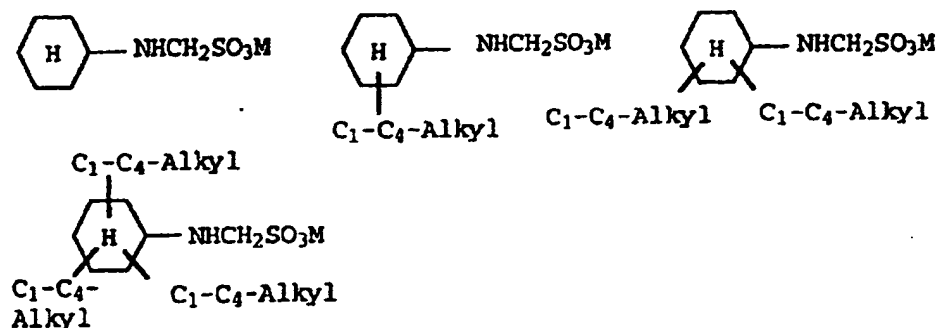
Also, sulfonates corresponding to formula (II) can be added to the PTA based on dithionites and acid-binding substances. Compounds such as $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M}$ up to $\text{HOCH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_3\text{M}$, for example, can be made by the addition of bisulfite MHSO_3 , where M is preferably an alkali metal like sodium, to acetaldehyde or enanthaldehyde, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO}$. These sulfonates also arise in the reaction of aldehydes with dithionites in a mixture with the corresponding sulfinates and in dependence on the conduct of the reaction and mol ratios.

Amino-, imino- and nitrilosulfonates are obtained by the reaction of hydroxyalkanesulfonates with ammonia in various ratios. Starting from the corresponding hydroxyalkanesulfonates these are, for example, the compounds $\text{HN}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M})_3$, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M}$, $\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M})_2$, $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M})_3$ up to $\text{H}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_3\text{M}$, $\text{HN}(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_3\text{M})_2$, and $\text{N}(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_3\text{M})_3$, in some cases also still in the mixture with the corresponding starting sulfonates. In addition $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{M}$ can also be used.

If hydroxyalkanesulfonates are reacted with primary or secondary amines, for example, the corresponding N-substituted amino- or aminoalkanesulfonates can be obtained. Amines with C_1 - C_{20} alkyl residues and C_3 - C_8 cycloalkyl residues, which can optionally also be substituted with one to three other C_1 - C_4 alkyl residues are preferably used here.

If primary amines are used one obtains, for example, the N-alkylated aminomethanesulfonates $\text{R}^3\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$ in the reaction with $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{M}$. The residues R^3 include not only linear C_1 - C_{20} alkyl chains like methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, etc., up to eicosyl, but also branched C_1 - C_{20} residues such as the various methylbutyls, ethylbutyls, methylpentyls, ethylpentyls, methylhexyls, ethylhexyls, methylheptyls, ethylhexyls, etc. Sulfonates like $(\text{H}_3\text{C})\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $(\text{H}_5\text{C}_2)\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $(\text{H}_7\text{C}_3)\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $(\text{H}_9\text{C}_4)\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $(\text{H}_{11}\text{C}_5)\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $(\text{H}_{13}\text{C}_6)\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$ up to $(\text{H}_{41}\text{C}_{20})\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{M}$ as well as 1-, 2-, 3-methylbutylaminomethanesulfonate, 1-, 2-, 3-ethylbutylaminomethanesulfonate, 1-, 2-, 3-, 4-methylpentylaminomethanesulfonate, 1-, 2-, 3-, 4-ethylpentylaminomethanesulfonate, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-methylhexylaminomethanesulfonate, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfonate, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-

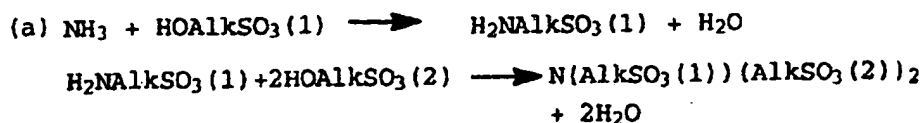
methylheptylaminomethanesulfonate, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-ethylheptylaminomethanesulfonate, etc., result from this. The following sulfonates result in the case of the C_3 - C_8 cycloalkyl residues optionally substituted by C_1 - C_4 alkyl residues, as listed as a matter of example for the cyclohexyl residue:



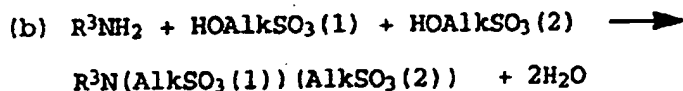
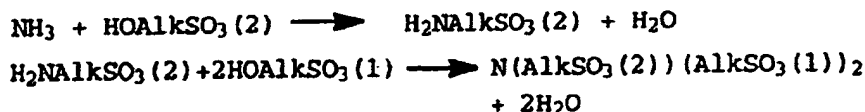
The corresponding iminoalkanesulfonates can be prepared by replacing the amino hydrogen by another alkanesulfonate group, for example. For this reason the amounts of alkyl amine and hydroxyalkanesulfonate are also to be appropriately selected in the synthesis, where the hydroxyalkanesulfonate can also consist of a mixture of various hydroxyalkanesulfonates. In the case of amines symmetrically substituted by alkanesulfonate residues one thus obtains aminoalkanesulfonates such as $(H_3C)N(CH_2SO_3M)_2$, if one starts from methylamine and hydroxymethanesulfonate in a 1:2 mol ratio. All of the aminomethanesulfonates listed previously can be converted to the corresponding iminomethanesulfonates analogously. If secondary amines are used, the variety of compounds is determined not only, as already noted, by the possibility of using mixtures of different hydroxyalkanesulfonates, but additionally by the possibility of choosing different alkyl residues R^3 on the starting amine. Because of the multitude of different N,N-di-substituted aminoalkanesulfonates accessible through the reaction of R^3_2NH with hydroxyalkanesulfonates (or mixtures thereof) a more detailed listing will not be given here.

In addition, it should be noted that in the reaction of ammonia or primary amines R^3NH_2 with various hydroxyalkanesulfonates it is also possible to produce "molecularly mixed" nitriloalkane- or iminoalkanesulfonates in a tailored fashion.

For two hydroxyalkanesulfonates—abbreviated as $HOAlkSO_3$ (1) and $HOAlkSO_3$ (2) in what follows—the number and kind of the desired compounds can be illustrated by schemes (a) and (b).



① oder



Key: 1 or

Of course, such "intramolecularly mixed" sulfonates should also be included in accordance with the invention.

Preferably, the sodium sulfonates and especially preferably the compounds $\text{H}_2\text{HCN}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_3$, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na})$ and sodium salts of 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfonic acid and -ethanesulfonic acid are used.

The preferred mol ratio of dithionite to sulfonate is 20:1 up to 1:20, especially 10:1 up to 1:10.

The hydroxy-, amino-, imino- and nitriloalkanesulfinates to be used in accordance with the invention, where in this case m in formula (I) is equal to 1, can formally be derived from the already mentioned sulfonates by substitution of the SO_3M - group by an SO_2M - group. For example, compounds such as $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$ up to $\text{HOCH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_2\text{M}$ and also $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{M}$, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{M})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{M})_3$, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$, $\text{NH}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M})_2$, $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M})_3$ up to $\text{H}_2\text{NCH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_2\text{M}$, $\text{HN}(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_2\text{M})_2$, $\text{N}(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_2\text{M})_3$ are obtained in this way. The N-substituted sulfinates can be produced by replacing the amino hydrogen with one or possibly two residues R^3 . As in the case of the already mentioned sulfonates linear or branched C_1 - C_{20} alkyl and C_3 - C_8 cycloaliphatic residues optionally substituted with one to three C_1 - C_4 alkyl residues are preferred possibilities for R^3 .

Using the aminomethanesulfonate $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{M}$ as an example, we have the N-substituted compounds like methyl-, ethyl- up to eicosylaminomethanesulfinate as well as 1-, 2-, 3-methylbutyl, 1-, 2-, 3-ethylbutyl, 1-, 2-, 3-, 4-methylpentyl, 1-, 2-, 3-, 4-ethylpentyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-methylhexyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfinate, etc. By analogy with the

already listed sulfonates, one can derive the cyclohexylaminomethanesulfonates optionally substituted at the cyclohexane ring.

In correspondence with the said iminoalkanesulfonates, one can of course produce the analogous iminoalkanesulfonates by replacing the hydrogens in a primary amine R^3NH_2 by alkanesulfinate residues two times, where in the case of the synthesis from the amine R^3NH_2 and a hydroxyalkanesulfinate or a mixture of sulfonates it is also possible for an imino/aminoalkanesulfonate mixture to result, in each case according to the ratio of amounts. Their use in the method in accordance with the invention is likewise possible. In regard to the N,N-disubstituted aminoalkanesulfonates the statements already made above regarding sulfonates are valid.

If PTAs based on sulfonates are used together with at least one sulfonate of formula (II), a mol ratio of sulfinate to sulfonate from 20:1 to 1:20, especially a mol ratio from 10:1 to 1:10, is preferred. In addition, acid-forming substances can also be added here.

An easy access to mixtures of alkanesulfonates with alkanesulfonates, for example in a 1:1 mol ratio, is possible through the reaction of the aldehydes R^1-CHO or ketones R^1-CO-R^2 with dithionites in a mol ratio of carbonyl compound to dithionite equal to 2:1. For example, by the reaction of sodium dithionite with acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, n-valeraldehyde, capronaldehyde or enanthaldehyde, one obtains mixtures of sulfonates and sulfonates that correspond to the formulas $HOCH(CH_3)SO_2M$ or $HOCH(CH_3)SO_3M$, $HOCH(C_2H_5)SO_2M$ or $HOCH(C_2H_5)SO_3M$, $HOCH(C_3H_7)SO_2M$ or $HOCH(C_3H_7)SO_3M$, $HOCH(C_4H_9)SO_2M$ or $HOCH(C_4H_9)SO_3M$, $HOCH(C_5H_{11})SO_2M$ or $HOCH(C_5H_{11})SO_3M$ and $HOCH(C_6H_{13})SO_2M$ or $HOCH(C_6H_{13})SO_3M$, where M corresponds to one equivalent of an ammonium, alkali or alkaline earth ion, or of course Na, if sodium dithionite is used. The use of aldehydes with branched chains is also possible, so that sulfonates or sulfonates with the C_6 residues of R^1 like 1-, 2-, 3-, 4-methylpentyl and 1-, 2-ethylbutyl, the C_5 residues 1-, 2-, 3-methylbutyl (isoamyl) and 1-ethylpropyl and the C_4 residues 1-, 2-methylpropyl (isobutyl) results.

If one switches from aldehydes to ketones as reactants with dithionite, one obtains the symmetric compounds beginning with methyl methyl ketone, the acetone, up to hexyl hexyl ketone, $(H_{13}C_6)CO(C_6H_{13})$, as well as the larger group of unsymmetric ketones beginning with methyl ethyl ketone up to methyl hexyl ketone via ethyl propyl ketone up to ethyl hexyl ketone, etc., lastly up to pentyl hexyl ketone. From these derive the corresponding sulfonates/sulfonates $HOC(CH_3)_2SO_2M/HOC(CH_3)_2SO_3M$ to $HOC(C_6H_{13})_2SO_2M/HOC(C_6H_{13})_2SO_3M$ and the unsymmetrically substituted compounds $HOC(CH_3)(C_2H_5)SO_2M/HOC(CH_3)(C_2H_5)SO_3M$ to $HOC(CH_3)(C_6H_{13})SO_2M/HOC(CH_3)(C_6H_{13})SO_3M$, $HOC(C_2H_5)(C_3H_7)SO_2M/HOC(C_2H_5)(C_3H_7)SO_3M$ to

$\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_2\text{M}/\text{HOC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_3\text{M}$, etc., up to $\text{HOC}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_2\text{M}/\text{HOC}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SO}_3\text{M}$. Of course, as with the conversions of aldehydes noted above, the correspondingly branched aliphatic residues can also arise here.

If the optionally substituted hydroxymethanesulfinates and hydroxymethanesulfonates are reacted with ammonia, then in each case according to the ratio of reactants one obtains mono-, di- or trisubstituted amines of the general form $\text{H}_2\text{NCR}^1\text{R}^2\text{SO}_2\text{M}$ or $\text{H}_2\text{NCR}^1\text{R}^2\text{SO}_3\text{M}$, $\text{HN}(\text{CR}^1\text{R}^2\text{SO}_2\text{M})_2$ or $\text{HN}(\text{CR}^1\text{R}^2\text{SO}_3\text{M})_2$ and $\text{N}(\text{CR}^1\text{R}^2\text{SO}_2\text{M})_3$ or $\text{N}(\text{CR}^1\text{R}^2\text{SO}_3\text{M})_3$. A mixture of hydroxymethanesulfinate, $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{M}$ with hydroxymethanesulfonate, $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{M}$ in the reaction with ammonia, independent of the sulfinate/sulfonate:ammonia ratio, leads to the corresponding aminomethanesulfinate/sulfonate, iminomethanesulfinate/sulfonate, nitrilomethanesulfinate/sulfonate mixtures $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{M}/\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{M}$, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{M})_2/\text{HN}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M})_2$ or $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{M})_3/\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M})_3$. If symmetrically or unsymmetrically substituted hydroxyalkylsulfinates/sulfonates, as mentioned above as examples, are used, one obtains, for instance, for the starting substances $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{M}/\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{M}$, the following compounds $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{M}/\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{M}$, $\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{M})_2/\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{M})_2$, $\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{M})_3/\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{M})_3$ or, for instance, for the starting substances $\text{HOC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2\text{M}/\text{HOC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_3\text{M}$, one obtains the compounds $\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2\text{M}/\text{H}_2\text{NC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_3\text{M}$, $\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2\text{M})_2/\text{HN}(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_3\text{M})_2$ and $\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_2\text{M})_3/\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}_3\text{M})_3$.

If desired other mixtures of sulfinates, optionally together with mixtures of sulfonates, can be used. Mixtures of sulfinates with sulfonates can be easily produced by incomplete reactions. When using a mixture of $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}/\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M}$ and an amount of ammonia that is not sufficient to obtain the corresponding nitrilo compounds, the incompletely reacted starting components $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$ and $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M}$ will still be present in addition to the reaction product $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M})_3/\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M})_3$ after the end of the reaction. In this way any ratio of, for example, amino or imino to nitrilosulfinates/sulfonates can be established. Even more complex mixtures can be obtained by using mixed hydroxyalkylsulfinate/sulfonate starting components. For example, the sulfinates $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{M}$ and $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$ can be obtained in a mixture with the sulfonates $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{M}$ and $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M}$ by the reaction of an acetone/acetaldehyde mixture with dithionite and converted in correspondence with the above statements with an excess of ammonia to form the nitrilo secondary products in a mixture with the starting components.

If the hydroxyalkanesulfinates, if desired in a mixture with sulfonates, are reacted not with ammonia but rather with a primary or secondary amine R^3NH_2 or R_2^3NH , one arrives at the

corresponding N-alkylated products, optionally in a mixture with their underlying hydroxyalkanesulfinates/sulfonates. In the case of the primary amines R^3NH_2 , however, at maximum N-alkylated iminoalkanesulfinates/sulfonates are obtainable, while in the case of the secondary amines R_2^3NH only the N-alkylated aminoalkanesulfinates/sulfonates are obtainable.

For PTAs based on dithionite various N-alkylated derivatives with different residues R^3 were already found using the "parent substance" $HOCH_2SO_3M$ as an example. Of course all of the already mentioned hydroxysulfinates/sulfonates that can be obtained by the reaction of aldehydes, ketones or their mixtures with dithionites can react with these amines to form the N-substituted amino or iminosulfinates/sulfonates. From the large number of sulfinates/sulfonates that are possible and that can be used in accordance with the invention, without intending any limitation in regard to the invention, the various reaction products are to be derived from the reaction with, for example, 2-ethylhexylamine ($R^3 = 2\text{-ethylhexyl}$) only as a matter of example for a hydroxyethanesulfinate/sulfonate mixture.

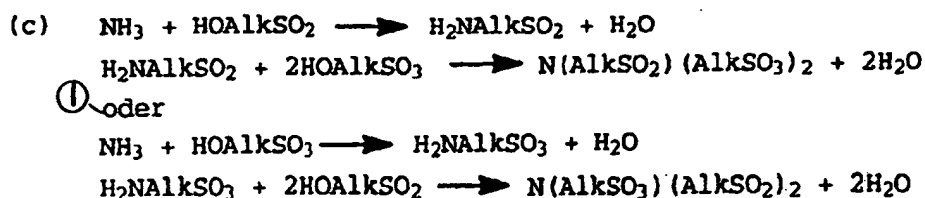
If the amine is reacted with the sulfinate and sulfonate in a 2:1:1 mol ratio, one obtains an equimolar mixture of 2-ethylhexylaminoethanesulfinate and 2-ethylhexylaminoethanesulfonate, $(2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{12})NHCH(CH_3)SO_2M$ and $(2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{12})NHCH(CH_3)SO_3M$.

In a reaction of the amine with the sulfinate/sulfonate in a 1:1:1 mol ratio an equimolar mixture of 2-ethylhexyliminoethanesulfinate and -sulfonate, $(2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{12})N(CH(CH_3)SO_2M)_2$ and $(2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{12})N(CH(CH_3)SO_3M)_2$, is obtained. Mixtures of the aminoethanesulfinate and -sulfonate with the starting sulfinate/sulfonate are obtained if the mol fraction of the amine is chosen to be even smaller. All of these mixtures are likewise usable in the process in accordance with the invention.

Preferably the sodium salts, especially preferably the sulfinates $HOCH(CH_3)SO_2Na$, $H_2NCH_2SO_2Na$, $HN(CH_2SO_2Na)_2$, $N(CH_2SO_2Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_2Na$, $HN(CH(CH_3)SO_2Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_2Na)_3$, sodium 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfinate and sodium 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminoethanesulfinate are used, where the latter compounds can be prepared by the reaction of the 1-, 2-, 3- 4- or 5-ethylhexylamine with the sodium hydroxymethanesulfinate or sodium hydroxyethanesulfinate in equimolar ratios. Optionally these compounds can be used in a mixture with the sulfonates $HOCH(CH_3)SO_3Na$, $H_2NCH_2SO_3Na$, $HN(CH_2SO_3Na)_2$, $N(CH_2SO_3Na)_3$, $H_2N\text{-CH}(CH_3)SO_3Na$, $HN(CH(CH_3)SO_3Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_3Na)_3$, sodium 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfonate and -ethanesulfonate.

Of course, one can also use "molecularly mixed" sulfinates/sulfonates in accordance with the invention, as already mentioned as examples above for the sulfonates in schemes (a) and (b). Scheme (c) is intended to illustrate the type of compounds that can be obtained by the desired

reaction of ammonia with a hydroxyalkanesulfinate and the corresponding sulfonate—called HOAlkSO_2 and HOAlkSO_3 below:

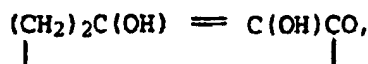


Key: 1 or

It should also be noted that because of an incomplete reaction or because of an excess of ammonia there naturally can also be residues of the starting compounds or the corresponding imino compounds present in addition to the products listed in (c). Of course, these considerations are also valid when using primary amines instead of ammonia. ~~W113~~

Besides the components already mentioned, dithionite/acid-binding substance or sulfinate optionally in mixture with sulfonate, the PTA to be used in accordance with the process can contain other additives. For example, at least one hydroxyketone or an oligo- or polymer product deriving from more than one like or different hydroxyketones can be added. The amount of these compounds in the overall mixture is preferably 5-60 wt%.

Among these substances are, for example, acetoin ($(\text{H}_3\text{C})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}(\text{CH}_3)$), hydroxyacetone, cyclic compounds like



and also reductic acid:

and ascorbic acid.

In addition aldoses like erythrose, threose, ribose, xylose, arabinose, glucose, mannose, galactose or ketoses like fructose or sorbose can be used as monosaccharides in accordance with the invention.

The oligo- or polymer hydroxyketones are preferably understood to mean the corresponding oligo- or polysaccharides. One may mention as examples here the disaccharides sucrose, lactose, maltose, cellobiose or trisaccharides like raffinose and maltotriose. It is also

possible to use starches, which chemically speaking are polysaccharides chiefly based on the monomer glucose unit, as well as their partial hydrolysis products. For example, in the end one obtains maltose and glucose by hydrolysis of the starch components amylose and amylopectin. For use of the PTA in accordance with the process an additional acid-binding action can be achieved by adding hydrolysable oligo- and polysaccharides. Preferably hydroxyacetone, acetoin, glutaroin or adipoin, especially preferably glucose, fructose or sucrose, by themselves or in mixtures, are added to the PTA.

Furthermore, one can add to the PTA at least one dispersing agent or surfactant or mixture of these. The fraction in the overall mixture is preferably 2-50 wt%. These auxiliary substances can be both cationic, anionic, nonionic as well as zwitterionic compounds. In accordance with the invention the following may be used as dispersing agents--without an assignment to one of these classes being intended by the sequence of the following listing--polycarboxylates and copolymers that are sold, for example, under the trade names Sokalan® or Elvacite® and also the so-called "hyperdispersants," which are sold under the name Solsperse®, also condensates based on aromatic or alkyl aromatic sulfonates, which are obtainable under the trade names Tamol® and Nekal® as well as Supragil® and Rhodacar®.

The following may be used as surfactants, for example:

Alkoxylation products that are commercially obtainable on the basis of aliphatic or alkyl aromatic hydroxy, amine and aminohydroxy compounds under the trade names Synperonic® and Ukanil®, Dehypon®, Neopol® ethoxylates, Emulan®, Lutensol®, Plurafac® and Pluronic® or Elfapur®.

Polyalkylene glycols known under the trade names Pluriol® and Antarox®,
aliphatic and alkyl aromatic mono- and polysulfonates with the trade names Lutensit®, Rhodacar®, Rhodapon® and Teepol®,

acid esters and amides such as sulfosuccinic acid esters under the name Elfanol®,
phosphoric acid partial esters, which are sold under the names Rhodafac® or also Marlophor®,

fatty acid partial glycerides and fatty acid alkanol amides, which are obtainable under the trade names Luwitor® or Marlamid®,

and the surfactants sold under the names Plantaren® and GlucoPON®.

In addition, surfactants with betaine or sultaine groupings, which are internal salts of quaternary ammonium and carboxylate (betaine) or sulfonate (sultaine) ions, can advantageously be used; they are obtainable under the trade name Mackam®. In addition, cationic surfactants based on quaternary ammonium compounds and amine oxides, as are available, for instance, under the name Alkaquat® and Rhodaquat® as well as Mackalene®, Mackerinium®, Mackpro® and Mackamine®, can be used.

In addition, at least one ammonium, alkali or alkaline earth sulfite, hydrogen sulfite (bisulfite) or disulfite can be added to the PTA as an additional additive. The amount in the total mixture is preferably 5-30 wt%. Advantageously, one adds the alkali salts, especially Na_2SO_3 , NaHSO_3 or $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

If necessary, corrosion inhibitors can also be added. The amount in this case is, naturally depending on the type of inhibitor, in the range from 1 ppm up to 1 wt% with respect to the total mixture.

An amount from 5 ppm to 0.5 wt% is preferred, with an amount from 10 ppm to 0.1 wt% being especially preferred, each in reference to the overall mixture. Possibilities are substances from the following groups:

- (a) reaction products of saturated or unsaturated aliphatic carboxylic acids with 3-30 C atoms and aliphatic oligoamines with 2-8 N atoms, which additionally can have hydroxyl groups, or dialkanolamines or derivatives of such reaction products,
- (b) aliphatic sulfonium salts, which can be substituted by additional hydrophilic groups,
- (c) aliphatic or aromatic monocarboxylic acids and/or dicarboxylic acids with 3-16 C atoms or their water-soluble salts,
- (d) triazoles or derivatives thereof,
- (e) imidazoles or derivatives thereof,
- (f) thiazoles or derivatives thereof,
- (g) unsaturated aliphatic alcohols with 3-6 C atoms,
- (h) alkenylsuccinic acid, its water-soluble salts or derivatives of such alkenylsuccinic acids,
- (j) polymaleic acids or their water-soluble salts,
- (k) α -olefin-maleic anhydride copolymers,
- (l) sulfamidocarboxylic acids or their water-soluble salts and/or
- (m) ammonium salts of sulfonic acids.

The substances of group (a) and their preparation are known, for example, from EP-A 034 726, DE-A 3 109 826, DE-A 3 109 827, EP-A 103 737 and the German Patent Application 195 202 69.4.

Examples of compounds of group (b) and methods for producing them are described in documents JP-B 1972/10202, DE-A 1 806 653 and DE-A 2 208 894.

Possibilities as inhibitors of group (c) are above all aliphatic monocarboxylic acids with 5-12 C atoms and/or their sodium and potassium salts and aliphatic dicarboxylic acids with 4-12 C atoms and their mono- or disodium or mono- and dipotassium salts. In addition, aromatic carboxylic acids like benzoic, methylbenzoic, phthalic or terephthalic acid as well as their

sodium and potassium and also ammonium salts, which are based on piperazine or morpholine, for example, also fall under this group.

Possibilities as triazoles (d) are especially hydrocarbon triazoles, above all benztriazole and toluotriazole [sic].

Particularly suitable as imidazoles (e) are unsubstituted imidazole, alkyl- or aryl-substituted imidazoles like 1-(C₁ to C₄ alkyl) imidazoles or 1-phenylimidazole, aminoalkylimidazoles, for example N-(3-aminopropyl)imidazole, and quaternized imidazoles, for example N-vinylimidazole quaternized with dimethyl sulfate; the latter are described as corrosion inhibitors for nonferrous metals in German Patent Application 196 05 509.

Possibilities as thiazoles (f) are especially hydrocarbon thiazoles, for example benzothiazole.

A typical representative of an unsaturated alcohol (g) is propargyl alcohol.

For the alkenylsuccinic acids (h) or their derivatives one may mention in particular ammonium salts of alkenylsuccinic acid semiamides, as described in DE-A 41 03 262. A polyisobutylene residue in particular is of interest as alkenyl residue in this case.

Suitable polymaleic acids (j) are described, for example, in EP-A 0 065 191.

Typical α -olefin-maleic acid copolymers (k) are partially or completely open to the dicarboxylic acid structures and are mostly derivatized with amines to form amides or imides. Possibilities here as α -olefins are in particular ones with 4-20 C atoms, for example isobutene, 1-octene or 1-dodecene.

Examples of sulfamidocarboxylic acids (l) are sulfonamides of anthranilic acid and neutralization products of sulfamidocarboxylic acids with alkanolamines, dialkanolamines or trialkanolamines.

Possibilities as ammonium salts of sulfonic acids (m) are, for example, the corresponding salts of 2-aminoethanesulfonic acid (taurine).

Of course, the said additives can be added not only by themselves, but also in a mixture, where, of course, the sum of the fractions of the components of the PTA must add up to 100 wt%.

In addition, the use of the PTA can take place both in dissolved and in solid form, where this is preferred in the case of the dithionite-containing PTAs.

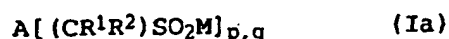
Usually 0.1 g to 5.0 g of the PTA with respect to dry weight is added per liter of dye liquor volume or wash bath volume.

In a high temperature exhaustion process the dyeing of the textiles takes place, for example, at 120-140°C in pressurized vessels, which become free of excess pressure only when temperatures under 100°C are reached and then can be opened safely. On the other hand, the reductive post-cleaning of the polyester-containing textiles does not take place at a satisfactory

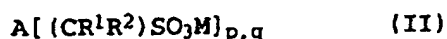
rate in the dye bath or in wash baths until a temperature above 50°C is reached. Therefore the preferred temperature range during the post-treatment is 50-100°C.

The length of the post-treatment in the listed embodiment examples was 5-20 min, but times deviating from this can result under operating conditions. These times are affected by parameters such as the temperature, the volume of the dye bath or the wash bath and the efficiency of adding the PTA is naturally also affected by the nature of the dye that is used.

Furthermore, an object of the invention consists of mixtures that contain at least one compound of formula (Ia)



and a synergistically effective amount of at least one compound of formula (II)



in which

A means NR^3_{3-q} or OR^4_{2-p} ,

R^1, R^2, R^4 mean hydrogen, C_1 - C_6 alkyl,

R^3 means like or different residues selected from the group consisting of hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, optionally substituted by one to three C_1 - C_4 alkyl residues,

M is an equivalent of an ammonium, alkali or alkaline earth ion,

p is 1 or 2,

q is 1, 2 or 3,

where at least one of the residues R^1, R^2, R^4 is a C_1 - C_6 alkyl, if A stands for OR^4_{2-p} .

Examples of corresponding mixtures and sulfonates have already been listed in the description of the process in accordance with the invention.

Of course, here again "molecularly mixed" sulfinates/sulfonates can be used.

Preferably the sulfinates and sulfonates are used in a mol ratio from 20:1 to 1:20, which with the "molecularly mixed" compounds means that the mol ratio of sulfinate groups to sulfonate groups is preferably 20:1 to 1:20. In both cases the ratio especially lies in the range of 10:1 to 1:10.

In addition, preferred mixtures are ones that contain as component (Ia) at least one compound selected from the group consisting of $HOCH(CH_3)SO_2Na$, $H_2NCH_2SO_2Na$, $HN(CH_2SO_2Na)_2$, $N(CH_2SO_2Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_2Na$, $HN(CH(CH_3)SO_2Na)_2$,

$N(CH(CH_3)SO_2Na)_3$ and sodium salts of 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfinic acid and -ethanesulfinic acid and as component (II) at least one compound selected from the group consisting of $HOCH(CH_3)SO_3Na$, $H_2NCH_2SO_3Na$, $HN(CH_2SO_3Na)_2$, $N(CH_2SO_3Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_3Na$, $HN(CH(CH_3)SO_3Na)$, $N(CH(CH_3)SO_3Na)_3$ and sodium salts of 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfonic acid and -ethanesulfonic acid.

It is possible to add to these mixtures as additional additives at least one hydroxyketone or an oligo or polymer product deriving from more than one like or different hydroxyketones, for example in an amount of 5-60 wt% of the total mixture,

at least one dispersing agent or surfactant or a mixture of these, for example in an amount of 2-50 wt% of the total mixture, and

at least one ammonium, alkali or alkaline earth sulfite, hydrogen sulfite or disulfite, for example in an amount of 5-30 wt% of the total mixture.

Of course, all of the said additives can be added alone or in a mixture, where the sum of the weight fractions of the components in the PTA again must add up to 100%. Examples of additives to be used in each case and substances that are preferably used were already described above and likewise find use in the claimed mixtures.

If necessary, it is possible to add still other components to the mixtures, such as the corrosion inhibitors indicated above, for example in amounts of 10^{-4} to 1 wt%, with respect to the total PTA mixture.

The sulfinate mixtures in accordance with the invention are used, preferably in the form of aqueous solutions, for reductive post-treatment of dyed or printed polyester-containing textiles.

Moreover, such mixtures or their aqueous solutions can be used in general for cleaning polyester-containing textiles. In this case non-dye contaminants are reductively decolorized.

Applications in resist printing are also possible, where the regions of the substrate not to be dyed are treated with such mixtures or their solutions.

In the case of the dithionite-containing PTAs their use in accordance with the process preferably takes place in solid form. However, the use of aqueous solutions is also possible here.

When dispersing agents and/or surfactants are used in liquid or dissolved state this need not conflict with a solid formulation of the PTA. If the remaining components are present in solid form, which as a rule is the case for dithionites, acid-binding substances, hydroxyketones and corrosion inhibitors, their binding capacity is sufficient for absorption of a liquid or dissolved component, especially in the fraction of 2-20 wt% of the total mixture that is claimed here, mostly for preparation of a granulatable and/or bulk flowable product.

Examples:

A. Bath dyeings/dyeings

The dyeings were carried out by heating texturized polyester fabric at a heating rate of 1°C from an initial 70°C to 130°C, together with 4 wt% of the dye and 1 g of a commercial naphthalene sulfonic acid-formaldehyde condensate (Tamol®NOP) as dispersing agent and 0.5 g nitrilotriacetic acid salt (Trilon®A92) as complexing agent—both additives with respect to one liter of the aqueous dye bath—in an acetic acid bath with a pH value of 4.5-5.0 and then leaving the fabric at this end temperature for 60 min. The ratio of polyester-containing fabric (dry) in kilograms to dye bath volume in liters, the so-called dye bath ratio was 1:20.

Post-treatment

After the end of the dyeing step the PTA was added to the cooled dye bath at temperature T and allowed to act for time t. The different temperatures are listed in Table 1 in °C and the exposure times t are listed in minutes. The concentrations are given in Table 1 for the different PTAs, which are to be understood as the amount of the PTA in grams with respect to the volume of the dye bath (corresponds to the volume of dye bath including polyester fabric) in liters. Finally, the dye bath was drained off and the dyed fabric was rinsed for 5 min with cold water.

Wash test

The dyed polyester fabric, either only rinsed or additionally post-treated after the dyeing step, was heated together with a piece of white polyamide fabric of the same dry weight in a water bath at a pH value of 5 and a temperature of 70°C for 30 min. The bath ratio of fabric to bath was again 1:20. The effectiveness of the post-treatment was visually evaluated by means of the degree of staining of the originally white polyamide fabric. If it remained white, no bleeding of the dyed polyester fabric took place (evaluation ++). Correspondingly slight or severe staining of the polyamide fabric was observed if the polyester fabric bled slightly or significantly (evaluations + or -).

Table 1

Bsp.	Farbstoff	T (°C)	t (min)	Konz. NBM (g/l)	① Nachbehandlungsmittel (NBM)								End-pH-Wert	Ergebnis**
					Reduktionsmittel	Gew. %	Säurebindende Substanz	Gew. %	Hydroxyketon	Gew. %	Dispergiermittel bzw. Tensid	Gew. %		
1	ROT	80	10	1.0	Hydrosulfit	50	Na ₂ CO ₃	30	Saccharose	20	—	—	8.0	+
1a*	ROT	80	10	1.0	Hydrosulfit	100	—	—	—	—	—	—	3.0	—
2	BLAU	70	20	2.0	Hydrosulfit	50	Na ₂ CO ₃	10	Glucose	40	—	—	5.5	+
2a*	BLAU	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0	—
2b*	BLAU	70	20	2.0	Hydrosulfit	100	—	—	—	—	—	—	—	—
3	BLAU	80	20	3.0	Hydrosulfit	35	Na ₂ CO ₃	20	Glucose	25	Tamol NOP / Oxoalkohol	10/10	7.0	++
4	ROT	90	10	1.5	Hydrosulfit	40	K ₂ CO ₃	20	Saccharose	30	Tamol NOP	10	7.0	++
5a*	ROT	80	15	1.0	HOCH ₂ SO ₂ Na	100	—	—	—	—	—	—	5.0	+
5b*	ROT	80	15	1.0	HOCH ₂ SO ₂ Na / HOCH ₂ SO ₃ Na	50/50	—	—	—	—	—	—	5.0	+
6a*	BLAU	80	15	1.0	HOCH ₂ SO ₂ Na	100	—	—	—	—	—	—	5.0	+

- Key:
- 1 Post-treatment agent (PTA)
 - 2 Example
 - 3 Dye
 - 4 PTA concentration (g/L)
 - 5 Reducing agent
 - 6 wt%
 - 7 Acid-binding substance
 - 8 Hydroxyketone
 - 9 Dispersing agent or surfactant
 - 10 Final pH value
 - 11 Result
 - 12 RED
 - 13 BLUE
 - 14 Hydrosulfite
 - 15 Sucrose
 - 16 ... oxo alcohol

Table 1 (cont)

					① Nachbehandlungsmittel (NBM)									
Bsp.	Farbstoff	T (°C)	t (min)	Konz. NBM (g/l)	Reduktionsmittel	Gew. %	Säurebindende Substanz	Gew. %	Hydroxyketon	Gew. %	Dispergiermittel bzw. Tensid	Gew. %	End-pH-Wert	Ergebnis
②	③			④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭
6b*	BLAU	80	15	1.0	HOCH ₂ SO ₂ Na/ HOCH ₂ SO ₂ Na	50/50	—	—	—	—	—	—	5.0	+
7	BLAU	80	15	2.0	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃ / N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃	50/50	—	—	—	—	—	—	7.0	+
8	ROT	70	15	2.0	HN(CH ₂ SO ₂ Na) ₂ / Na ₂ SO ₃	80/20	—	—	—	—	—	—	6.0	++
9a	BLAU	90	10	1.0	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃	50	—	—	Glucose	30	Tamol NOP	20	5.0	++
9b	BLAU	90	10	2.0	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃	50	—	—	Glucose	30	Tamol NOP	20	5.0	++
10a	ROT	70	15	1.5	Na-2-Ethylhexyl- aminomethan- sulfonat	100	—	—	—	—	—	—	6.0	++
10b	ROT	70	20	2.0	Na-2-Ethylhexyl- aminomethan- sulfonat	100	—	—	—	—	—	—	6.0	++
11	BLAU	70	20	2.0	Na-2-Ethylhexyl- aminomethan- sulfonat	100	—	—	—	—	—	—	6.0	++

- Key:
- 1 Post-treatment agent (PTA)
 - 2 Example
 - 3 Dye
 - 4 PTA concentration (g/L)
 - 5 Reducing agent
 - 6 wt%
 - 7 Acid binding substance
 - 8 Hydroxyketone
 - 9 Dispersing agent or surfactant
 - 10 Final pH value
 - 11 Result
 - 12 RED
 - 13 BLUE
 - 14 Sodium 2-ethylhexylaminomethanesulfonate

Table 1 (cont)

					① Nachbehandlungsmittel (NBM)									
Bsp.	Farbstoff	T (°C)	t (min)	Konz. NBM (g/l)	Reduktionsmittel	Gew.%	Säurebindende Substanz	Gew.%	Hydroxyketon	Gew.%	Dispersiermittel bzw. Tensid	Gew.%	End-pH-Wert	Ergebnis**
②	③			④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭
12	ROT	80	15	0.66 ¹	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₂ / HOCH(CH ₃)SO ₂ Na	90/10	—	—	—	—	—	—	6.0	++
13	BLAU	80	15	0.66 ¹	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₂ / HOCH(CH ₃)SO ₂ Na	90/10	—	—	—	—	—	—	6.0	++
14	ROT	80	15	0.88 ²	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₂ / N(CH ₂ SO ₂ Na) ₂ / HOCH(CH ₃)SO ₂ Na	40/50/ 10	—	—	—	—	—	—	6.0	++
15	BLAU	80	15	0.88 ²	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₂ / N(CH ₂ SO ₂ Na) ₂ / HOCH(CH ₃)SO ₂ Na	40/50/ 10	—	—	—	—	—	—	6.0	++
16	ROT	80	15	0.88 ²	N(CH ₂ SO ₂ Na) (CH ₂ SO ₂ Na) ₂	100	—	—	—	—	—	—	6.0	++
17	ROT	80	15	0.44 ²	N(CH ₂ SO ₂ Na) (CH ₂ SO ₂ Na) ₂	100	—	—	—	—	—	—	6.0	++

10 ROT: C.I. Disperse Red 54:1
 BLAU: C.I. Disperse Blue 56
 *: Vergleichsbeispiel; bei 2a erfolgte keine Nachbehandlung
 1: 2 g/l einer 33 %igen wässrigen Lösung
 2: 2 g/l einer 44 %igen wässrigen Lösung

**: ++ kein Ausbluten
 + geringes Ausbluten
 - starkes Ausbluten

- Key:
- 1 Post-treatment agent (PTA)
 - 2 Example
 - 3 Dye
 - 4 PTA concentration (g/L)
 - 5 Reducing agent
 - 6 wt%
 - 7 Acid binding substance
 - 8 Hydroxyketone
 - 9 Dispersing agent or surfactant
 - 10 Final pH value
 - 11 Result
 - 12 RED
 - 13 BLUE
 - 14 RED: C.I. Disperse Red 54:1
BLUE: C.I. Disperse Blue 56
 - *: Comparison example; in the case of 2a no post-treatment
 - 1: 2 g/L of a 33% aqueous solution
 - 2: 2 g/L of a 44% aqueous solution
 - **:
 ++ no bleeding
 + slight bleeding
 - severe bleeding

The examples listed in Table 1 show that excellent improvements of the colorfastness of polyester-containing textiles are achieved through the process in accordance with the invention. Moreover, the hitherto conventional time- and energy-intensive sequence of steps of dyeing, washing after dyeing, alkaline reductive post-cleaning and a repeated final post-washing can be

shortened to the pure dyeing step followed by the addition of the PTA to the dye bath and a final washing step. Another advantage of the process in accordance with the invention lies in the clear reduction of salt loads (chiefly Na_2SO_4) compared to the traditional procedure, even when using dithionite-containing PTA (Examples 1-4).

B. Cleaning of printed polyester fabrics/preparation of printing pattern

Polyester fabric "polyester satin grade" with a weight of 90 g/m^2 (Synteen Company) was used as substrate for printing. It was printed with a degree of coverage of 80% with a $20 \times 20 \text{ cm}$ template. 20% of the substrate in the form of four areas remained unprinted (white background).

The two printing pastes that were used contained, per kg of water:

10 g m-nitrobenzenesulfonic acid sodium salt,
 2 g citric acid,
 7 g oleic acid bisethanolamide,
 30 g of the dispersion dye Disperse Red 91 (paste "RED")

or

30 g of the dispersion dye Disperse Blue 148 (paste "BLUE")

and grain meal ether as thickener to produce a ready-to-use paste viscosity of $40 \text{ dPa}\cdot\text{sec}$ (determined by means of a Haake VT 02 viscosimeter).

To make the prints the pastes were applied to the substrates with a commercial flat screen printing machine and fixed with steam at 180°C for a period of 8 min.

Reductive washing

To remove the thickener the printed fabrics were rinsed for 5 min with water that had been made alkaline with 1.5 g NaOH per liter. The reductive washing took place immediately thereafter in a washing machine of type WBRG7 (AHIBA AG) at 70°C for a period of 5 min. 400 mL of an aqueous solution of the PTA listed in Table 2 was used as wash bath liquid for each printed polyester fabric. After the reductive washing the color tone of the treated print or its change of color tone and the staining of the white background were evaluated. The coloring of the wash bath was evaluated as another criterion. If it was colorless, the excess dispersion dye that had not dissolved in the fiber but had only adhered to the polyester fiber was completely destroyed and for this reason did not lead to any discoloration (staining) of the white background.

Table 2 compares the washing of the usual polyester wash in accordance with the invention and the wash as suggested by the prior art.

Table 2

Beisp. ②	Farb- stoff ⑤	T. (°C)	t (min)	Konz. NEM ④ (g/l)	① Nachbehandlungsmittel (NBM)				pH- Wert ⑧	Ergeb.** ⑨
					Reduktionsmittel ⑥	Gew.% ⑦	Säurebin- dende Substanz ②	Gew.% ②		
1a	ROT ⑩	70	5	1.94	$N(CH_2SO_2Na)_3 /$ $HOCH(CH_3)SO_3Na^{\#}$	92.8/7.2	---	---	6.0 ^{##}	++
1b	BLAU ⑪	70	5	1.94	$N(CH_2SO_2Na)_3 /$ $HOCH(CH_3)SO_3Na^{\#}$	92.8/7.2	---	---	6.0 ^{##}	++
1a*	ROT ⑩	70	5	4.0	Hydrosulfit	50	NaOH	50	13.0	+
1b*	BLAU ⑪	70	5	4.0	Hydrosulfit	50	NaOH	50	13.0	+
2a*	ROT ⑩	70	5		$HOCH_2SO_2Na$		-	-	6.0	+
2b*	BLAU ⑪	70	5		$HOCH_2SO_2Na$		-	-	6.0	+
3a*	ROT ⑩	70	5		$HOCH_2SO_2Na /$ $HOCH_2SO_3Na$		-	-	6.0	+
3b*	BLAU ⑪	70	5		$HOCH_2SO_2Na /$ $HOCH_2SO_3Na$		-	-	6.0	+

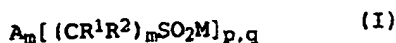
- ⑩ ROT: Disperse Red 91
 ⑪ BLAU: Disperse Blue 148
 *: Vergleichsbeispiel
 **: ++ keine Farbtonänderung, Waschbad über lange Zeit farblos, keine Färbung des Weißfonds
 + kaum Farbtonänderung, schnelle Färbung des Waschbades
 #: als 70 %ige wässrige Lösung eingesetzt
 ##: pH-Wert mit 2 g Zitronensäure und Natronlauge eingestellt

- Key: 1 Post-treatment agent (PTA)
 2 Example
 3 Dye
 4 PTA concentration (g/L)
 5 Reducing agent
 6 wt%
 7 Acid binding substance
 8 pH value
 9 Results**
 10 RED
 11 BLUE
 12 RED: Disperse Red 91
 BLUE: Disperse Blue 148
 *: Comparison example
 **: ++ no change of color tone, wash bath colorless for a long time, no discoloration of white background
 + hardly any change of color tone, rapid coloring of the wash bath
 #: used as 70% aqueous solution
 ##: pH value adjusted with 2 g citric acid and sodium hydroxide

Claims

1. A process for reductive post-treatment of dyed or printed polyester-containing textiles, which is characterized by the fact that one adds to the acid dye bath or the wash bath as a post-treatment agent a mixture that contains as components

- a) at least one compound of formula (I)



in which

A means NR^3_{3-q} or OR^4_{2-p} ,

R^1, R^2, R^4 mean hydrogen, C_1 - C_6 alkyl,

R^3 means like or different residues selected from the group consisting of hydrogen, C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, optionally substituted by one to three C_1 - C_4 alkyl residues,

M is an equivalent of an ammonium, alkali or alkaline earth ion

m is 0 or 1,

p is 1 or 2,

q is 1, 2 or 3,

where at least one of the residues R^1, R^2, R^4 is a C_1 - C_6 alkyl if A stands for OR^4_{2-p} and

where for the case that m is 0:

p and q take on the value 2

and

the compound of formula (I) is used in a mixture with an amount of acid-binding substance that is sufficient to raise the pH of the dye bath or the wash bath by 1-3 units,

b) optionally at least one compound of formula (II)



in which A, R^1, R^2, R^3, R^4, M, p and q have the same general meaning as in formula (I), where the choice of these variables in a specific individual case does not have to be the same for the compounds of formulas (I) and (II)

c) and optionally other additives.

2. A method as in Claim 1, which is characterized by the fact that for m equal to 0 the compound of formula (I) is added in a mixture with acid-binding substances from the group consisting of ammonium, alkali or alkaline earth hydrogen carbonate, carbonate, oxide, hydroxide, hydrogen sulfite, sulfite, hydrogen phosphate or phosphate.

3. A process as in Claim 1, which is characterized by the fact that for $m = 0$ the compound of formula (I) and the acid-binding substance are used in a weight ratio from 3:1 to 1:1.

4. A process as in Claim 1, which is characterized by the fact that at least one compound of formula (I) is used with at least one compound of formula (II) in a mol mixture ratio from 20:1 to 1:20.

5. A process as in Claims 1-4, which is characterized by the fact that the post-treatment agent contains as additional additives at least

ca) a hydroxyketone or a oligomer or polymer product deriving from more than one like or different hydroxyketones and/or

cb) a dispersing agent or surfactant or a mixture thereof and/or

cc) an ammonium, alkali or alkaline earth sulfite, hydrogen sulfite or disulfite.

6. A process as in Claim 5, which is characterized by the fact that the additives are contained in the overall mixture of the post-treatment agent in an amount of

ca) 5-60 wt%,

cb) 2-50 wt%,

cc) 5-30 wt%.

7. A process as in Claims 1, 3, 4-6, which is characterized by the fact that one adds as post-treatment agent a mixture that contains as components

a) at least one dithionite $S_2O_4M_2$ in a mixture with an acid-binding substance chosen from the group consisting of the alkali and alkaline earth carbonates or hydrogen carbonates,

b) optionally at least one compound (II) chosen from the group consisting of $HOCH(CH_3)SO_3Na$, $H_2NCH_2SO_3Na$, $HN(CH_2SO_3Na)_2$, $N(CH_2SO_3Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_3Na$, $HN(CH(CH_3)SO_3Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_3Na)_3$ and sodium salts of 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfonic acid and -ethanesulfonic acid and

c) optionally at least one additional additive from the group consisting of the mono- or disaccharides and/or a surfactant and/or a dispersing agent.

8. A process as in Claims 1 and 4-6, which is characterized by the fact that one uses as post-treatment agent a mixture that contains as components

a) optionally at least one compound (I) chosen from the group consisting of $HOCH(CH_3)SO_2Na$, $H_2NCH_2SO_2Na$, $HN(CH_2SO_2Na)_2$, $N(CH_2SO_2Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_2Na$, $HN(CH(CH_3)SO_2Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_2Na)_3$ and sodium salts of 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfinic acid and -ethanesulfinic acid and

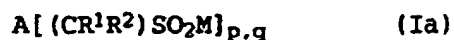
b) optionally at least one compound (II) chosen from the group consisting of $HOCH(CH_3)SO_3Na$, $H_2NCH_2SO_3Na$, $HN(CH_2SO_3Na)_2$, $N(CH_2SO_3Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_3Na$, $HN(CH(CH_3)SO_3Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_3Na)_3$ and sodium salts of 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfonic acid and -ethanesulfonic acid and

c) optionally at least one additional additive from the group consisting of the mono- or disaccharides and/or a surfactant and/or a dispersing agent.

9. A process as in Claims 1-7, which is characterized by the fact that the post-treatment agent is used in solid form.

10. A process as in Claims 1-9, which is characterized by the fact that the post-treatment agent is used in an amount, with respect to dry weight, from 0.1 to 5.0 g per liter of dye bath or wash bath volume.

11. A mixture containing at least one compound of formula (Ia)



and a synergistically effective amount of at least one compound of formula (II) as in Claim 1 and optionally other additives.

12. A mixture as in Claim 11, which is characterized by the fact that the components (Ia) and (II) are present in a mol ratio from 20:1 to 1:20.

13. A mixture as in Claim 11 or 12, which is characterized by the fact that the component (Ia) is chosen from the group consisting of $HOCH(CH_3)SO_2Na$, $H_2NCH_2SO_2Na$, $HN(CH_2SO_2Na)_2$, $N(CH_2SO_2Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_2Na$, $HN(CH(CH_3)SO_2Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_2Na)_3$ and sodium salts of 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfinic acid and -ethanesulfinic acid and

the component (II) is chosen from the group consisting of $HOCH(CH_3)SO_3Na$, $H_2NCH_2SO_3Na$, $HN(CH_2SO_3Na)_2$, $N(CH_2SO_3Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_3Na$, $HN(CH(CH_3)SO_3Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_3Na)_3$ and sodium salts of 1-, 2-, 3-, 4-, 5-ethylhexylaminomethanesulfonic acid and ethanesulfonic acid.

14. A mixture as in Claims 11-13, which contains as additional additives

ca) a hydroxyketone or a oligomeric or polymeric product deriving from more than one like or different hydroxyketones and/or

cb) a dispersing agent or surfactant or a mixture thereof and/or

cc) an ammonium, alkali or alkaline earth sulfite, hydrogen sulfite or disulfite.

15. A mixture as in Claim 14, which contains the additives in the total mixture of the post-treatment agent in an amount of

ca) 5-60 wt%,

cb) 2-50 wt%,

cc) 5-30 wt%.

16. The use of an aqueous solution of a mixture as in Claims 11-15 as post-treatment agent for reductive post-treatment of dyed or printed polyester-containing textiles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 97/03753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 D06P5/04 D06P5/06 D06P1/62		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 D06P		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 379 645 A (SANDOZ SA) 1 September 1978 see page 5, line 23 - page 6, line 1; claims	1-16
A	US 4 400 174 A (BLUM ADOLF ET AL) 23 August 1983 see column 3, line 45 - column 4, line 26; claims	1-16
A	GB 1 139 558 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG.) 8 January 1969 see the whole document	1
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 November 1997		Date of mailing of the international search report 11/12/1997
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstein 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03753

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 058 (C-1159), 31 January 1994 & JP 05 272075 A (NAGASE SANGYO KK), 19 October 1993, cited in the application see abstract	1
A	DE 27 44 607 B (BASF AG.) 29 March 1979 see the whole document	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 290 (C-0731), 22 June 1990 & JP 02 091285 A (SANYO CHEM IND LTD), 30 March 1990, cited in the application see abstract	1
A	T.M. BALDWINSON: "Some Observations on Colour Fastness to Washing with Particular Reference to Disperse Dyes on Polyester" JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS., vol. 91, no. 4, April 1975, BRADFORD GB, pages 97-102, XP002048091 see the whole document	1-16
A	DR. S. HEIMANN: "Neue Möglichkeit zur Nachbehandlung gefärbter Polyesterfasern" CHEMIEFASERN TEXTIL-INDUSTRIE., vol. 30, no. 11, November 1980, FRANKFURT AM MAIN DE, pages 898-901, XP002048092 see the whole document	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2379645 A	01-09-78	CH 619587 A	15-10-80
		DE 2803289 A	10-08-78
		GB 1587384 A	01-04-81
		HK 81684 A	02-11-84
		JP 1641913 C	18-02-92
		JP 53098483 A	28-08-78
		JP 62056275 B	25-11-87
		US 4286961 A	01-09-81
US 4400174 A	23-08-83	DE 3113732 A	21-10-82
		CA 1182255 A	12-02-85
GB 1139558 A		BE 708904 A	16-05-68
		CH 457354 A	
		DE 1619501 A	10-09-70
		FR 1550671 A	20-12-68
		NL 6800024 A	04-07-68
DE 2744607 B	29-03-79	AT 371856 B	10-08-83
		BE 870976 A	03-04-79
		CA 1121559 A	13-04-82
		CH 641307 A,B	29-02-84
		DK 437878 A,B,	05-04-79
		FR 2405326 A	04-05-79
		GB 2007727 A,B	23-05-79
		JP 1396127 C	24-08-87
		JP 54059480 A	14-05-79
		JP 62000268 B	07-01-87
		NL 7809993 A,B,	06-04-79
		SE 430263 B	31-10-83
		SE 7810252 A	05-04-79
		US 4240792 A	23-12-80
		ZA 7805598 A	31-10-79


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: <p style="text-align: center;">D06P 5/04, 5/06, 1/62</p>	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/03725 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Januar 1998 (29.01.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03753 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juli 1997 (14.07.97) (30) Prioritätsdaten: 196 29 453.3 23. Juli 1996 (23.07.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECKMANN, Eberhard [DE/DE]; Am Oberdörfer Weg 11, D-67435 Neustadt (DE). KRÜGER, Rudolf [DE/DE]; Südtiroler Ring 5, D-67273 Weisenheim (DE). KARL, Ulrich [DE/DE]; Grünerstrasse 7, D-67061 Ludwigshafen (DE). TRITSCHLER, Claus [DE/DE]; Leutershausener Strasse 13, D-68542 Heddesheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AU, AZ, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IL, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, UA, US, YU, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	

(54) Title: PROCESS FOR THE REDUCTIVE POST-CLEANING OF POLYESTER-CONTAINING TEXTILES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUKTIVEN NACHREINIGUNG VON POLYESTERHALTIGEN TEXTILIEN

(57) Abstract

The invention concerns a process for the reductive post-cleaning of coloured or printed polyester-containing textiles and is characterized in that a mixture is added as a post-treatment agent to the acid dye liquor or the washing bath. Said mixture comprises as components: a) at least one compound of formula (I) $A_m[(CR^1R^2)_mSO_2M]_{p,q}$, in which A designates NR^{3-3-q} or OR^{4-2-p} , R^1, R^2, R^4 designate hydrogen, C_1-C_6 alkyl, R^3 designates identical or different groups selected from the group comprising hydrogen, C_1-C_{20} alkyl, C_3-C_8 cycloalkyl, optionally substituted by between one and three C_1-C_4 alkyl groups, M is an equivalent of an ammonium, alkali or alkaline earth ion, m is 0 or 1, p is 1 or 2, q is 1, 2 or 3, at least one of the groups R^1, R^2, R^4 being a C_1-C_6 alkyl when A stands for OR^{4-2-p} , and, when m equals 0: p, q assuming the value 2, and the compound of formula (I) is used in a mixture with an amount of acid-binding substance which is sufficient to increase the pH value of the dye liquor or washing bath by between 1 and 3 units; b) optionally at least one compound of formula (II) $A[(CR^1R^2)SO_3M]_{p,q}$, in which A, R^1, R^2, R^3, R^4, M, p and q have the same general meanings as in formula (I); and c) optionally further additives.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur reduktiven Nachreinigung von gefärbten oder bedruckten, polyesterhaltigen Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man der sauren Färbeflotte oder dem Waschbad als Nachbehandlungsmittel eine Mischung zusetzt, welche als Komponenten enthält a) mindestens eine Verbindung der Formel (I) $A_m[(CR^1R^2)_mSO_2M]_{p,q}$ worin bedeuten A = NR^{3-3-q} oder OR^{4-2-p} ; R^1, R^2, R^4 Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl; R^3 = identische oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C_1-C_4 -Alkylreste; M = Äquivalent eines Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalions; m = 0 oder 1; p = 1 oder 2; q = 1, 2 oder 3 wobei mindestens einer der Reste R^1, R^2, R^4 ein C_1-C_6 -Alkyl ist, wenn A für OR^{4-2-p} steht, und wobei für den Fall, daß m gleich 0 ist: p, q den Wert 2 annimmt und die Verbindung der Formel (I) in Mischung mit einer Menge an säurebindender Substanz verwendet wird, welche ausreicht, um den pH-Wert der Färbeflotte oder des Waschbades um 1 bis 3 Einheiten zu erhöhen; b) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung der Formel (II) $A[(CR^1R^2)SO_3M]_{p,q}$ worin A, R^1, R^2, R^3, R^4, M, p und q dieselbe allgemeine Bedeutung wie in Formel (I) besitzen; c) und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

PTO 2002-4172

S.T.I.C. Translations Branch

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur reduktiven Nachreinigung von polyesterhaltigen Textilien

- 5 Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur reduktiven Nachreinigung von gefärbten oder bedruckten polyesterhaltigen Textilien. Weiterhin betrifft die Erfindung Mischungen, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Nachbehandlungsmittel (NBM) verwendet werden können, deren bevorzugte Komponenten sowie deren
10 bevorzugte Einsatzform und -menge.

- In der Küpenfärberei werden üblicherweise die cellulosehaltigen Textilien eingefärbt, indem geeignete Farbstoffe im stark alkalischem Milieu durch Reduktionsmittel in ihre lösliche Leukoform
15 überführt werden, welche nach Eindringen in die Faser durch Luftoxidation wieder in den unlöslichen Farbstoff überführt wird. Als Reduktionsmittel kommt dabei meist Na-Dithionit zur Anwendung, doch ist auch der Einsatz von Sulfinaten aus der GB-3-829 177 für verwandte Druckanwendungen bekannt. Mischungen aus Dithionit mit
20 Sulfinaten bzw. Sulfonaten werden nach den Schriften US 3 265 459 bzw. US 3 645 665 und US 3 798 172 als Reduktionsmittel zur Zellulosefärbung eingesetzt.

- Die Färbung polyesterhaltiger Textilien erfolgt dagegen ausschließlich im sauren Milieu. Dabei wird entweder nach dem Hochtemperatur-Auszieh-(HT-AZ)Verfahren, dem Thermosolverfahren oder dem Heißdampf-
25 Heißdampf-Verfahren vorgegangen. Bei ersterem Prozeß wird die Textilie im Färbebad bei einem pH-Wert von etwa 3 - 6 und einer Temperatur von ca. 120 - 140°C im Druckkessel gefärbt.
30 Durch diese Behandlung diffundiert der Dispersionsfarbstoff in die erweichte Polyesterfaser ein und liegt dann molekular verteilt in der Polymermatrix vor. Nach Beendigung des Färbeschrittes erfolgt gewöhnlich eine Vorreinigung mit Frischwasser und schließlich eine alkalische, reduktive Nachreinigung im
35 Waschbad, wobei hier üblicherweise Na-Dithionit und Ätznatron in wäßriger Lösung eingesetzt werden.

- Sowohl im Thermosolverfahren als auch im Heißdampf-
40 reduktive Nachreinigung vorgenommen.

- Wie im HT-AZ-Verfahren wird auch im Thermosol- sowie Heißdampf-
fixierungsverfahren als NBM zum überwiegenden Teil eine wäßrige
Lösung von Ätznatron und Na-Dithionit eingesetzt. Der pH-Wert des
45 Nachreinigungsbades ist daher dementsprechend hoch und liegt bei etwa 12 - 13. Waschbäder, welche Na-Hydroxymethansulfonat (Rongalit®c, Superlite®c) ggfs. in Mischungen mit Na-Hydroxi-

methansulfonat oder Dithionit-Formaldehydkondensate enthalten und welche im Einzelfall auch durch Zusatz von starken organischen oder anorganischen Säuren sauer gestellt sein können, werden in den japanischen Schriften JP-A-05 272 075-A, JP-A-02 300 391, 5 JP-A-04 146 279, JP-A-01 028 090, JP-A-02 091 285, JP-A-57 006 188, JP-A-57 066 189, JP-A-60 162 889 aufgeführt. Diese Waschsysteme werden jedoch nicht den hohen Anforderungen gerecht, die man an Nachbehandlungsmittel (NBM) hinsichtlich der Erzielung hoher Farbechtheiten bei polyesterhaltigen Textilien 10 stellt.

Nachteile des herkömmlichen HT-AZ-Verfahrens sind

- 15 - hoher Zeit-, Wasser- und Energieeinsatz durch die pH-Wert-Umstellung von sauer nach alkalisch
- hohe Salzfrachten im Färbereiabwasser sowie Farbstoffreste, welche dieses färben
- 20 - hohe Selbstentzündlichkeitsneigung von Hydrosulfit in Substanz sowie
- eine relativ schnelle Erschöpfung des reduktiven Waschbades durch Luftoxidation.

25

Im Thermosol- sowie Heißdampfaffixierungsverfahren sind Nachteile ebenfalls in der mangelnden Luftstabilität der Waschbäder zu sehen, so daß eine exakte Dosierung des Reduktionsmittels ohne analytischen Aufwand im Betrieb nicht bewerkstelligt werden kann. 30 Als Folge davon läßt sich eine Anschmutzung des Weißfonds durch nicht vollständig zerstörte Farbstoffreste nicht immer vermeiden.

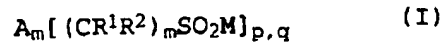
Es bestand daher die Aufgabe, ein vereinfachtes Verfahren zur Flottenfärbung polyesterhaltiger Textilien bereitzustellen, in 35 welchem eine aufwendige Zwischenspülung und eine separate Nachreinigung entfallen, was eine Zeit-, Wasser- und Energieeinsparung bedeutet. Weiter sollten ungefärbte, salzarme Abwässer resultieren und die in der Färbeflotte oder im Waschbad einzusetzenden NBM problemlos handhabbar, ergiebig in ihrer Wirkung 40 und einfach zu dosieren sein sowie gute Reinigungswirkung besitzen.

Demgemäß konnte ein Verfahren zur reduktiven Nachreinigung von gefärbten oder bedruckten, polyesterhaltigen Textilien bereitge- 45 stellt werden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der sauren

Färbeflotte oder dem Waschbad als Nachbehandlungsmittel eine Mischung zusetzt, welche als Komponenten enthält

a) mindestens eine Verbindung der Formel (I)

5



10

worin bedeuten

A NR^3_{3-q} oder OR^4_{2-p}

15

R^1, R^2, R^4 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl

R^3 identische oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C_1 - C_4 -Alkylreste

20

M Äquivalent eines Ammonium-, Alkali- oder Erdalkaliions

m 0 oder 1

25

p 1 oder 2

q 1, 2 oder 3

30

wobei mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^4 ein C_1 - C_6 -Alkyl ist, wenn A für OR^4_{2-p} steht, und wobei für den Fall, daß m gleich 0 ist:

p, q den Wert 2 annimmt

35

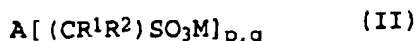
und

40

die Verbindung der Formel (I) in Mischung mit einer Menge an säurebindender Substanz verwendet wird, welche ausreicht, um den pH-Wert der Färbeflotte oder des Waschbades um 1 bis 3 Einheiten zu erhöhen,

b) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung der Formel (II)

45



5

worin A, R¹, R², R³, R⁴, M, p und q dieselbe allgemeine Bedeutung wie in Formel (I) besitzen, wobei die Auswahl dieser Variablen im konkreten Einzelfall für die Verbindungen der Formeln (I) und (II) nicht gleich sein muß

10

c) und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

Im Falle der verfahrensgemäßen Verwendung von Mischungen, welche Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalidithionite enthalten - hier ist
15 m in Formel (I) gleich 0 - werden als säurebindende Substanzen bevorzugt Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonat, -carbonat, -oxid, -hydroxid, -hydrogensulfit, -sulfit, -hydrogenphosphat oder -phosphat eingesetzt, wobei die Verwendung der Alkali- und Erdalkalihydrogencarbonate und -carbonate besonders
20 bevorzugt ist. Üblicherweise wird man das unter der Bezeichnung "Hydrosulfit" kommerziell verfügbare Natriumdithionit einsetzen. Dieses hat in der Regel eine technische Reinheit von mehr als 80 %. Seine Verwendung wird in dem hier beschriebenen Nachreinigungs-
25 verfahren aus Kostengründen bevorzugt. Spezielle Anforderungen können jedoch den Einsatz anderer Alkali- sowie Erdalkali- oder Ammoniumdithionite oder deren Mischungen rechtfertigen.

Als Ammoniumdithionite lassen sich nicht nur NH₄⁺- sondern beispielsweise auch NL₄⁺-Verbindungen einsetzen, worin die
30 Substituenten L identische oder verschiedene Reste aus der Gruppe Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl, in welchem nicht benachbarte CH- bzw. CH₂-Gruppen durch N bzw. NH oder O und CH₃-Gruppen durch NH₂ oder OH ersetzt sein können, darstellen. Beispiele hierfür sind die Mono-, Di-, Tri- und Tetraethanolammoniumverbindungen aber
35 auch die entsprechenden Salze des Ethylendiamins, Diethylentriamins und Triethyltetramins. Möglich sind auch die Salze der Kondensationsprodukte aus Ammoniak mit Diethylenglykol wie H₂N(C₂H₄)O(C₂H₄)OH, HN[(C₂H₄)O(C₂H₄)(OH)]₂ oder N[(C₂H₄)O(C₂H₄)OH]₃.

40 Als säurebindende Substanzen können neben den bereits erwähnten Stoffen auch deren Mischungen verwendet werden. Wichtig ist lediglich eine "Pufferung" der sauren Färbeflotte um etwa 1 - 3 pH-Wert-Einheiten, um die Reduktion überschüssig vorhandenen Farbstoffs durch das Dithionit sicherzustellen.

45

Im Normalfall ist dabei die gewünschte pH-Wert-Änderung durch Einsatz von Dithioniten und säurebindender Substanz bei einem Gewichtsverhältnis von 3 : 1 bis 1 : 1 gewährleistet, weshalb dieses Mischungsverhältnis auch bevorzugt eingesetzt wird.

5

- Je nach den speziellen Erfordernissen kann es auch sinnvoll sein, Salze von Komplexbildnern wie z.B. Nitrilotriessigsäure (NTA, $N(CH_2COOH)_3$, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, $[CH_2N(CH_2COOH)_2]_2$), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA, $HOOCCH_2N[(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2]_2$), Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure (HEDTA, $HO(CH_2)_2N(CH_2COOH)(CH_2)_2N(CH_2COOH)_2$), Propylendiamintetraessigsäure (PDTA, $(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_3N(CH_2COOH)_2$) oder β -Alanindiessigsäure ($(HOOCCH_2)_2N(CH_2)_2COOH$) als Puffer zuzugeben. Diese werden z. B. unter dem Markennamen Trilon® vertrieben. Auch
- 15 Mischungen dieser Komplexbildner untereinander sowie mit anderen säurebindenden Stoffen sind möglich.

- Werden zusätzlich noch Tenside oder Dispergiermittel in der Nachbehandlung eingesetzt, so kann - wenn nötig - eine Maskierung von
- 20 eventuell störenden Schwermetallionen oder auch eine Herabsetzung der Wasserhärte durch den Einsatz von solchen Komplexbildnern erfolgen.

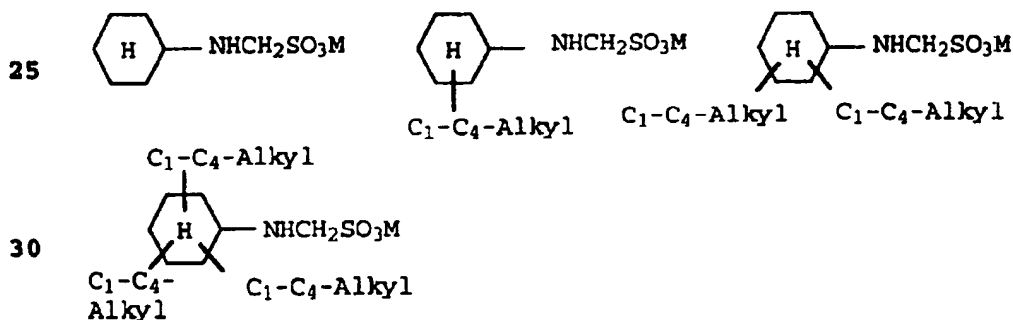
- Weiter können dem NBM auf Basis von Dithioniten und säurebindenden Substanzen auch Sulfonate entsprechend Formel (II) zugegeben werden. Verbindungen wie etwa $HOCH(CH_3)SO_3M$ bis $HOCH(C_6H_{13})SO_3M$ lassen sich beispielsweise durch Addition von Bisulfit $MHSO_3$, wobei M vorzugsweise ein Alkalimetall wie Natrium ist, an Acetaldehyd bzw. Önanthaldehyd, $C_6H_{13}CHO$, herstellen. Auch
- 30 bei der Umsetzung von Aldehyden mit Dithioniten entstehen, in Mischung mit den entsprechenden Sulfinaten und abhängig von der Reaktionsführung und den Molverhältnissen, diese Sulfonate.

- Durch Reaktion von Hydroxyalkansulfonaten mit Ammoniak in unterschiedlichen Mengenverhältnissen werden die Amino-, Imino- und Nitrilosulfonate erhalten. Ausgehend von den entsprechenden Hydroxyalkansulfonaten sind dies beispielsweise die Verbindungen $HN(CH_2SO_3M)_2$, $N(CH_2SO_3M)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_3M$, $HN(CH(CH_3)SO_3M)_2$, $N(CH(CH_3)SO_3M)_3$ bis $H_2NCH(C_6H_{13})SO_3M$, $HN(CH(C_6H_{13})SO_3M)_2$, und
- 40 $N(CH(C_6H_{13})SO_3M)_3$ teilweise auch noch in Mischung mit den entsprechenden Ausgangssulfonaten. Weiter kann auch $H_2NCH_2SO_2M$ eingesetzt werden.

- Setzt man Hydroxyalkansulfonate z. B. mit primären oder sekundären Aminen um, so lassen sich die entsprechenden N-substituierten
- 45 Amino- oder Aminoalkansulfonate gewinnen. Hier sind bevorzugt Amine mit C_1 - C_{20} -Alkylresten sowie C_3 - C_8 -Cycloalkylresten, die

ggf. noch mit ein bis drei weiteren C₁-C₄-Alkylresten substituiert sein können, einzusetzen.

- Bei Verwendung der primären Amine erhält man beispielsweise die
- 5 N-alkylierten Aminomethansulfonate R³NHCH₂SO₃M bei der Umsetzung mit HOCH₂SO₃M. Zu den Resten R³ zählen nicht nur lineare C₁-C₂₀-Alkylketten wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl usw. bis zu Eikosyl, sondern auch verzweigte C₁-C₂₀-Reste wie etwa die verschiedenen Methylbutyle, Ethylbutyle, Methylpentyle,
- 10 Ethylpentyle, Methylhexyle, Ethylhexyle, Methylheptyle, Ethylhexyle usw. Daraus resultieren Sulfonate wie (H₃C)NHCH₂SO₃M, (H₅C₂)NHCH₂SO₃M, (H₇C₃)NHCH₂SO₃M, (H₉C₄)NHCH₂SO₃M, (H₁₁C₅)NHCH₂SO₃M, (H₁₃C₆)NHCH₂SO₃M bis zu (H₄₁C₂₀)NHCH₂SO₃M aber auch 1-,2-,3-Methylbutylaminomethansulfonat, 1-,2-,3-Ethylbutylaminomethansulfonat,
- 15 1-,2-,3-,4-Methylpentylaminomethansulfonat, 1-,2-,3-,4-Ethylpentylaminomethansulfonat, 1-,2-,3-,4-,5-Methylhexylaminomethansulfonat, 1-,2-,3-,4-,5-Ethylhexylaminomethansulfonat, 1-,2-,3-,4-,5-,6-Methylheptylaminomethansulfonat, 1-,2-,3-,4-,5-,6-Ethylheptylaminomethansulfonat usw. Im Falle
- 20 der, ggf. durch C₁-C₄-Alkylreste substituierten, C₃-C₈-Cycloalkylreste ergeben sich, wie exemplarisch für den Cyclohexyl-Rest aufgeführt, die nachfolgenden Sulfonate:

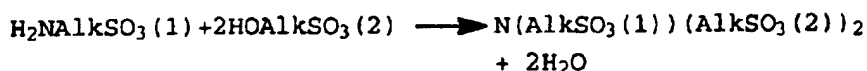
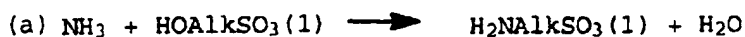


- Entsprechende Iminoalkansulfonate lassen sich bei Ersatz des
- 35 Aminowasserstoffs durch eine weitere z. B. Alkansulfonat-Gruppierung herstellen. Entsprechend sind daher auch in der Synthese die Mengen an Alkylamin und Hydroxyalkansulfonat zu wählen, wobei letzteres auch aus einer Mischung verschiedener Hydroxyalkansulfonate bestehen kann. Im Falle der symmetrisch durch Alkansulfonate
- 40 natreste substituierten Amine erhält man also Aminoalkansulfonate wie z. B. (H₃C)N(CH₂SO₃M)₂, sofern von Methylamin und Hydroxymethansulfonat im Molverhältnis 1 : 2 ausgegangen wird. Analog lassen sich auch alle schon zuvor aufgeführten Aminomethansulfonate in die entsprechenden Iminomethansulfonate überführen. Bei
- 45 Verwendung der sekundären Amine wird die Vielfalt der Verbindungen nicht nur, wie bereits angedeutet, durch die Möglichkeit des Einsatzes von Mischungen verschiedener Hydroxyalkan-

sulfonate sondern zusätzlich noch durch die Möglichkeit der Wahl unterschiedlicher Alkylreste R^3 am Ausgangsamin bestimmt. Wegen der Vielzahl der unterschiedlichen, durch Umsetzung von R^3_2NH mit Hydroxyalkansulfonaten (oder Mischungen daraus) zugänglichen N,N-disubstituierten Aminoalkansulfonate wird jedoch auf eine detaillierte Aufführung nicht näher eingegangen.

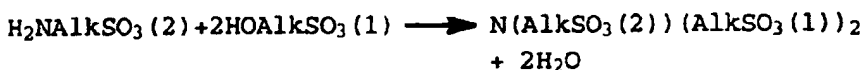
Weiterhin sei angemerkt, daß bei der Umsetzung von Ammoniak oder primären Aminen R^3NH_2 mit verschiedenen Hydroxyalkansulfonaten auch gezielt "molekular gemischte" Nitriloalkan- bzw. Iminoalkansulfonate hergestellt werden können.

Für zwei Hydroxyalkansulfonate - im folgenden als $HOalkSO_3(1)$ und $HOalkSO_3(2)$ abgekürzt - sei die Zahl und Art der gewünschten Verbindungen durch die Schemata (a) und (b) verdeutlicht:

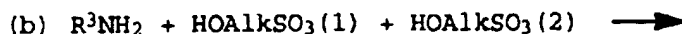


20

oder



25



30

Selbstverständlich sollen auch solche "intramolekular gemischten" Sulfonate erfindungsgemäß eingeschlossen sein.

Vorzugsweise finden die Natriumsulfonate und besonders bevorzugt die Verbindungen $H_2NCH_2SO_3Na$, $HN(CH_2SO_3Na)_2$, $N(CH_2SO_3Na)_3$, $HOCH(CH_3)SO_3Na$, $H_2NCH(CH_3)SO_3Na$, $HN(CH(CH_3)SO_3Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_3Na)_3$ und Natriumsalze der 1-, 2-, 3-, 4-, 5-Ethylhexylaminomethansulfonsäure und-ethansulfonsäure Verwendung.

Das bevorzugte Molverhältnis von Dithionit zu Sulfonat liegt bei 20 : 1 bis 1 : 20, insbesondere bei 10 : 1 bis 1 : 10.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Hydroxy-, Amino-, Imino- und Nitriloalkansulfinate, hier ist m in Formel (I) gleich 1, lassen sich formal aus den bereits oben aufgeführten Sulfonaten durch Ersatz der SO_3M - durch eine SO_2M -Gruppe ableiten. So resultieren beispielsweise Verbindungen wie $HOCH(CH_3)SO_2M$ bis zu

HOCH(C₆H₁₃)SO₂M aber auch H₂NCH₂SO₂M, HN(CH₂SO₂M)₂, N(CH₂SO₂M)₃, H₂NCH(CH₃)SO₂M, HN(CH(CH₃)SO₂M)₂, N(CH(CH₃)SO₂M)₃ bis H₂NCH(C₆H₁₃)SO₂M, HN(CH(C₆H₁₃)SO₂M)₂, N(CH(C₆H₁₃)SO₂M)₃. Durch Ersatz des Aminowasserstoffs mit einem oder ggf. zwei Resten R³ lassen

5 sich die N-substituierten Sulfinat herstellen. Wie im Falle der bereits erwähnten Sulfonate kommen für R³ bevorzugt lineare oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkyl- sowie ggf. mit ein bis drei C₁-C₄-Alkylresten substituierte C₃-C₈-cycloaliphatische Reste in Frage.

- 10 Am Beispiel des Aminomethansulfinats, H₂NCH₂SO₂M, ausgeführt, ergeben sich die N-substituierten Verbindungen wie Methyl-, Ethyl- bis zu Eikosylaminomethansulfinat aber auch 1-,2-,3-Methylbutyl-, 1-,2-,3-Ethylbutyl-, 1-,2-,3-,4-Methylpentyl-, 1-,2-,3-,4-Ethylpentyl-, 1-,2-,3-,4-,5-Methylhexyl-, 1-,2-,3-,4-,5-Ethylhexylami-
- 15 nomethansulfinat usw. Analog wie bereits bei den Sulfonaten aufgeführt lassen sich beispielsweise die ggf. am Cyclohexanring substituierten Cyclohexylaminomethansulfinat ableiten.

- Entsprechend zu den erwähnten Iminoalkansulfonaten lassen sich
- 20 natürlich auch durch zweimaligen Ersatz der Wasserstoffe im primären Amin R³NH₂ durch Alkansulfinatreste die analogen Iminoalkansulfinat herstellen, wobei im Falle der Synthese aus dem Amin R³NH₂ und einem Hydroxyalkansulfinat oder einer Mischung von Sulfinaten je nach Mengenverhältnis auch eine Imino-/Aminoalkansul-
- 25 finatmischung resultieren kann. Deren Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren ist ebenfalls möglich. Im Hinblick auf die N,N-disubstituierten Aminoalkansulfinat gilt sinngemäß das bereits weiter oben zu den Sulfonaten Gesagte.

- 30 Werden NBM auf Basis der Sulfinat zusammen mit mindestens einem Sulfonat der Formel (II) eingesetzt, so ist ein Molverhältnis von Sulfinat zu Sulfonat von 20 : 1 bis 1 : 20, insbesondere ein Molverhältnis von 10 : 1 bis 1 : 10 bevorzugt. Weiter können auch hier säurebindende Substanzen beigemischt werden.

35

- Ein leichter Zugang zu Mischungen von Alkansulfinaten mit Alkansulfonaten z. B. im Molverhältnis 1 : 1 ist durch Reaktion der Aldehyde R¹-CHO bzw. Ketone R¹-CO-R² mit Dithioniten im Verhältnis Carbonylverbindung zu Dithionit gleich 2 : 1 möglich. So erhält
- 40 man durch Umsetzung von Natriumdithionit mit Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, n-Valeraldehyd, Capronaldehyd oder Önanthaldehyd Mischungen von Sulfinaten und Sulfonaten, die den Formeln HOCH(CH₃)SO₂M bzw. HOCH(CH₃)SO₃M, HOCH(C₂H₅)SO₂M bzw. HOCH(C₂H₅)SO₃M, HOCH(C₃H₇)SO₂M bzw. HOCH(C₃H₇)SO₃M, HOCH(C₄H₉)SO₂M
- 45 bzw. HOCH(C₄H₉)SO₃M, HOCH(C₅H₁₁)SO₂M bzw. HOCH(C₅H₁₁)SO₃M und HOCH(C₆H₁₃)SO₂M bzw. HOCH(C₆H₁₃)SO₃M entsprechen, wobei M einem Äquivalent eines Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalions ent-

spricht, bzw. - wie im Falle der Verwendung von Natriumdithionit - natürlich Na. Auch die Verwendung von Aldehyden mit verzweigten Ketten ist möglich, so daß Sulfinat bzw. Sulfonate mit den C₆-Resten R¹ wie 1-,2-,3-,4-Methylpentyl und 1-,2-Ethylbutyl, den 5 C₅-Resten 1-,2-,3-Methylbutyl (Isoamyl) und 1-Ethylpropyl, und den C₄-Resten 1-,2-Methylpropyl (Isobutyl) resultieren.

- Geht man von Aldehyden zu den Ketonen als Umsetzungspartner für Dithionit über, so ergeben sich die symmetrischen Verbindungen
- 10 beginnend mit Methylmethylketon, dem Aceton, bis zum Hexylhexylketon, (H₁₃C₆)CO(C₆H₁₃) sowie die größere Gruppe der unsymmetrischen Ketone beginnend mit Methylethylketon bis zum Methylhexylketon über Ethylpropylketon bis Ethylhexylketon usw. bis letztlich zum Pentylhexylketon. Daraus leiten sich die entsprechenden
- 15 Sulfinat/Sulfonate HOC(CH₃)₂SO₂M/HOC(CH₃)₂SO₃M bis HOC(C₆H₁₃)₂SO₂M/HOC(C₆H₁₃)₂SO₃M sowie die unsymmetrisch substituierten Verbindungen HOC(CH₃)(C₂H₅)SO₂M/HOC(CH₃)(C₂H₅)SO₃M bis HOC(CH₃)(C₆H₁₃)SO₂M/HOC(CH₃)(C₆H₁₃)SO₃M, HOC(C₂H₅)(C₃H₇)SO₂M/HOC(C₂H₅)(C₃H₇)SO₃M bis HOC(C₂H₅)(C₆H₁₃)SO₂M/HOC(C₂H₅)(C₆H₁₃)SO₃M
- 20 usw. bis zu HOC(C₅H₁₁)(C₆H₁₃)SO₂M/HOC(C₅H₁₁)(C₆H₁₃)SO₃M ab. Auch hier können natürlich, wie bei den oben erwähnten Umsetzungen von Aldehyden, die entsprechend verzweigten aliphatischen Reste auftreten.
- 25 Bringt man die ggf. substituierten Hydroxymethansulfinat und Hydroxymethansulfonate mit Ammoniak zur Reaktion, so ergeben sich je nach Verhältnis der Reaktanden mono-, di- oder trisubstituierte Amine der allgemeinen Form H₂NCR¹R²SO₂M bzw. H₂NCR¹R²SO₃M, HN(CR¹R²SO₂M)₂ bzw. HN(CR¹R²SO₃M)₂ und N(CR¹R²SO₂M)₃ bzw.
- 30 N(CR¹R²SO₃M)₃. Eine Mischung von Hydroxymethansulfinat, HOCH₂SO₂M, mit Hydroxymethansulfonat, HOCH₂SO₃M, führt in der Reaktion mit Ammoniak und abhängig vom Sulfinat/Sulfonat: Ammoniak-Verhältnis zu den entsprechenden Aminomethansulfinat/-sulfonat-, Imino-
- 35 Mischungen H₂NCH₂SO₂M/H₂NCH₂SO₃M, HN(CH₂SO₂M)₂/HN(CH₂SO₃M)₂, bzw. N(CH₂SO₂M)₃/N(CH₂SO₃M)₃. Bei Verwendung symmetrisch oder unsymmetrisch substituiert Hydroxyalkylsulfinat/-sulfonate, wie sie beispielhaft weiter oben bereits aufgeführt wurden, ergeben sich etwa für die Ausgangssubstanzen HOC(CH₃)₂SO₂M/HOC(CH₃)₂SO₃M die
- 40 folgenden Verbindungen H₂NC(CH₃)₂SO₂M/H₂NC(CH₃)₂SO₃M, HN(C(CH₃)₂SO₂M)₂/HN(C(CH₃)₂SO₃M)₂, N(C(CH₃)₂SO₂M)₃/N(C(CH₃)₂SO₃M)₃ oder etwa für die Ausgangssubstanzen HOC(CH₃)(C₂H₅)SO₂M/HOC(CH₃)(C₂H₅)SO₃M die Verbindungen H₂NC(CH₃)(C₂H₅)SO₂M/H₂NC(CH₃)(C₂H₅)SO₃M, HN(C(CH₃)(C₂H₅)SO₂M)₂/HN(C(CH₃)(C₂H₅)SO₃M)₂ und
- 45 N(C(CH₃)(C₂H₅)SO₂M)₃/N(C(CH₃)(C₂H₅)SO₃M)₃.

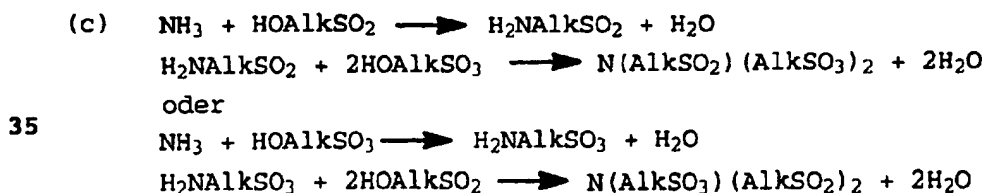
- Gewünschtenfalls lassen sich andere Mischungen von Sulfinaten ggf. zusammen mit Mischungen von Sulfonaten einsetzen. Mischungen von Sulfinaten mit Sulfonaten lassen sich auch einfach durch unvollständige Umsetzungen herstellen. Bei Verwendung einer
- 5 Mischung von $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}/\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M}$ und Einsatz einer Ammoniakmenge, welche nicht ausreicht, um die entsprechenden Nitrilverbindungen zu erhalten, liegen nach beendeter Umsetzung neben dem Reaktionsprodukt $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M})_3/\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M})_3$ auch noch die nicht abreagierten Ausgangskomponenten $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$ und
- 10 $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M}$ vor. Sinngemäß läßt sich so auch ein beliebiges Verhältnis von z. B. Amino- oder Imino- zu den Nitrilosulfinaten/-sulfonaten einstellen. Noch komplexere Mischungen sind erhältlich durch Einsatz gemischter Hydroxyalkylsulfinat/-sulfonat-Ausgangskomponenten. So lassen sich die Sulfinat- $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{M}$ und
- 15 $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$ in Mischung mit den Sulfonaten $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3\text{M}$ und $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M}$ durch Umsetzung einer Aceton/Acetaldehyd-Mischung mit Dithionit erhalten und entsprechend dem oben bereits Ausgeführten mit einem Unterschuß an Ammoniak zu den Nitrilofolgeprodukten in Mischung mit den Ausgangskomponenten umsetzen.
- 20 Werden die Hydroxyalkansulfinat- oder -sulfonate, falls gewünscht in Mischung mit den Sulfonaten, nicht mit Ammoniak sondern mit einem primären oder sekundären Amin R^3NH_2 bzw. R_2^3NH umgesetzt, so gelangt man zu den entsprechenden N-alkylierten Produkten ggf. in Mischung mit
- 25 ihren zugrundeliegenden Hydroxyalkansulfinaten/-sulfonaten. Im Falle der primären Amine R^3NH_2 sind dabei jedoch maximal N-alkylierte Iminoalkan-, im Falle der sekundären Amine R_2^3NH nur N-alkylierte Aminoalkansulfinat- oder -sulfonate erhältlich.
- 30 Für NBM auf Basis von Dithionit wurden bereits weiter oben exemplarisch am "Grundkörper" $\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{M}$ verschiedene N-alkylierte Derivate mit unterschiedlichen Resten R^3 aufgezeigt. Natürlich lassen sich auch alle bereits genannten Hydroxysulfinat- oder -sulfonate, die durch Reaktion von Aldehyden, Ketonen oder deren
- 35 Mischungen mit Dithioniten erhalten werden können, mit diesen Aminen zu den N-substituierten Amino- bzw. Iminosulfinaten/-sulfonaten umsetzen. Aus der Vielzahl der möglichen und erfindungsgemäß zu verwendenden Sulfinat- oder Sulfonate sollen daher, ohne daß eine Einschränkung im Hinblick auf die Erfindung erfolgen soll,
- 40 nur exemplarisch für eine Hydroxyethansulfinat- oder -sulfonat-Mischung die verschiedenen Reaktionsprodukte aus der Umsetzung mit z. B. 2-Ethylhexylamin ($\text{R}^3=2\text{-Ethylhexyl}$) abgeleitet werden.

- Setzt man das Amin mit dem Sulfinat und Sulfonat im molaren
- 45 Verhältnis 2 : 1 : 1 um, so erhält man eine äquimolare Mischung von 2-Ethylhexylaminoethansulfinat und 2-Ethylhexylaminoethansulfonat, $(2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{12})\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{M}$ und $(2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{12})\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{M}$.

11

- Bei einer Umsetzung des Amins mit dem Sulfinat/Sulfonat im molaren Verhältnis 1 : 1: 1 wird eine äquimolare Mischung des 2-Ethylhexyliminoethansulfinats und -sulfonats, $(2-C_2H_5-C_6H_{12})N(CH(CH_3)SO_2M)_2$ und $(2-C_2H_5-C_6H_{12})N(CH(CH_3)SO_3M)_2$, erhalten. Mischungen des Aminoethansulfinats und -sulfonats mit dem Ausgangssulfinat/-sulfonat erhält man, wenn der molare Anteil des Amins noch kleiner gewählt wird. All diese Mischungen sind im erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls anwendbar.
- 10 Vorzugsweise werden die Natriumsalze, besonders bevorzugt die Sulfinate $HOCH(CH_3)SO_2Na$, $H_2NCH_2SO_2Na$, $HN(CH_2SO_2Na)_2$, $N(CH_2SO_2Na)_3$, $H_2NCHCH_3SO_2Na$, $HN(CH(CH_3)SO_2Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_2Na)_3$, Natrium-1-,2-,3-,4-,5-Ethylhexylaminomethansulfinat sowie Natrium-1-,2-,3-,4-,5-Ethylhexylaminoethansulfinat eingesetzt,
- 15 wobei letztere Verbindungen durch Umsetzung des 1-,2-,3-,4- oder 5-Ethylhexylamins mit dem Natrium-Hydroxymethansulfinat bzw. Natrium-Hydroxyethansulfinat in äquimolaren Verhältnissen hergestellt werden können. Ggf. können diese Verbindungen in Mischung mit den Sulfonaten, $HOCH(CH_3)SO_3Na$, $H_2NCH_2SO_3Na$, $HN(CH_2SO_3Na)_2$, $N(CH_2SO_3Na)_3$, $H_2N-CH(CH_3)SO_3Na$, $HN(CH(CH_3)SO_3Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_3Na)_3$, Natrium-1-,2-,3-,4-,5-Ethylhexylaminomethansulfonat und -ethansulfonat verwendet werden.
- 20

- Natürlich können erfindungsgemäß auch, wie bereits oben für die Sulfonate in den Schemata (a) und (b) exemplarisch ausgeführt, "molekular gemischte" Sulfinate/Sulfonate eingesetzt werden. Durch Schema (c) soll beispielhaft die Art der durch gezielte Umsetzung von Ammoniak mit einem Hydroxyalkansulfinat und dem entsprechenden Sulfonat - im folgenden als $HOalkSO_2$ und $HOalkSO_3$ bezeichnet - erhältlichen Verbindungen veranschaulicht werden:
- 25

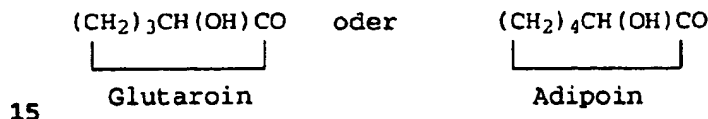


- Es sei noch angemerkt, daß natürlich aufgrund unvollständiger Umsetzung oder eines Überschußes an Ammoniak neben den in Schema (c) aufgeführten Produkten zusätzlich noch Reste der Ausgangs- oder entsprechende Iminoverbindungen zugegen sein können. Sinngemäß gelten diese Überlegungen auch bei Verwendung von primären Aminen anstelle des Ammoniaks.
- 40

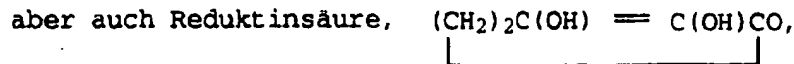
45

Neben den bereits angesprochenen Komponenten Dithionit/säurebindende Substanz bzw. Sulfinat ggf. in Mischung mit Sulfonat können die verfahrensgemäß einzusetzenden NBM weitere Zusatzstoffe enthalten. So kann man mindestens ein Hydroxyketon oder ein sich aus mehreren gleichen oder verschiedenen Hydroxyketonen ableitendes oligo- oder polymeres Produkt zugeben. Der Anteil dieser Verbindungen an der Gesamtmischung liegt vorzugsweise bei 5 - 60 Gew.-%.

10 Zu diesen Substanzen zählen z. B. Acetoin ($(\text{H}_3\text{C})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}(\text{CH}_3)$), Hydroxyaceton, cyclische Verbindungen wie



15



20 und Ascorbinsäure.

Weiterhin können erfindungsgemäß als Monosaccharide Aldosen wie Erythrose, Threose, Ribose, Xylose, Arabinose, Glucose, Mannose, Galaktose oder Ketosen wie Fructose oder Sorbose eingesetzt werden. 25 den.

Unter den oligo- oder polymeren Hydroxyketonen sind bevorzugt die entsprechenden Oligo- oder Polysaccharide zu verstehen. Beispielsweise sind hier zu nennen die Disaccharide Saccharose, 30 Laktose, Maltose, Cellobiose oder Trisaccharide wie Raffinose und Maltotriose. Weiter können auch Stärken, welche chemisch gesehen Polysaccharide überwiegend auf Basis der monomeren Glucose-Einheit darstellen, sowie deren partielle Hydrolyseprodukte eingesetzt werden. Beispielsweise erhält man durch Hydrolyse der Stärkebestandteile Amylose und Amylopektin letztlich Maltose und 35 Glucose. Für den verfahrensgemäßen Einsatz der NBM kann daher durch Beimischung von hydrolysierbaren Oligo- und Polysacchariden eine zusätzliche säurebindende Wirkung erzielt werden. Bevorzugt werden dem NBM Hydroxyaceton, Acetoin, Glutaroin oder Adipoin, 40 besonders bevorzugt Glucose, Fructose oder Saccharose alleine oder auch in Mischung zugesetzt.

Weiter kann man dem NBM mindestens ein Dispergiermittel oder Tensid oder Mischungen daraus beimischen. Der Anteil an der 45 Gesamtmischung beträgt dabei bevorzugt 2 - 50 Gew.-%. Diese Hilfsmittel können sowohl kationische, anionische, nichtionische als auch zwitterionische Verbindungen sein. Erfindungsgemäß las-

sen sich dabei als Dispergiermittel einsetzen - ohne daß durch die Reihenfolge der nachfolgenden Aufführung eine Zuordnung zu einer dieser Klassen beabsichtigt ist - Polycarboxylate und Copolymerisate, die z. B. unter den Markennamen Sokalan® oder 5 Elvacite®, oder auch sogenannte "Hyperdispersants", die unter dem Namen Solisperse®, vertrieben werden, weiterhin Kondensate auf Basis aromatischer oder alkylaromatischer Sulfonate, die unter den Markennamen Tamol® und Nekal® sowie Supragil® und Rhodacar® erhältlich sind.

10

Als Tenside sind beispielsweise zu verwenden:

Alkoxylierungsprodukte, die basierend auf aliphatischen oder alkylaromatischen Hydroxy-, Amin- und Aminohydroxyverbindungen 15 unter den Markennamen Synperonic® und Ukanil®, Dehypon®, Neopol®-Ethoxylate, Emulan®, Lutensol®, Plurafac® und Pluronic® oder Elfapur® kommerziell erhältlich sind,

Polyalkylenglykole, bekannt unter den Markennamen Pluriol® und 20 Antarox®,

aliphatische und alkylaromatische Ein- und Mehrfachsulfonate mit den Markennamen Lutensit®, Rhodacar®, Rhodapon® und Teepol®,

25 Säureester und -Amide wie z. B. Sulfobernsteinsäureester der Marke Elfanol®,

Phosphorsäurepartialester, die unter den Namen Rhodafac® oder auch Marlophor® vertrieben werden,

30

Fettsäurepartialglyceride sowie Fettsäurealkanolamide, die unter den Markennamen Luwitor® bzw. Marlamid® zu erhalten sind,

sowie die unter den Namen Plantaren® und GlucoPON® angebotenen 35 Tenside.

Ferner können besonders vorteilhaft noch Tenside mit Betain- oder Sultain-Gruppierungen Einsatz finden, welche innere Salze aus quartärnären Ammonium- und Carboxylat-(Betain) bzw. Sulfonat 40 (Sultain)-Ion sind und z. B. unter den Markennamen Mackam® erhältlich sind. Weiterhin können auch kationische Tenside auf Basis quartärnärer Ammoniumverbindungen und Aminoxide Einsatz finden, wie sie etwa unter den Namen Alkaquat® und Rhodaquat® sowie Mackalene®, Mackernium®, Mackpro® und Mackamine® angeboten 45 werden.

Als weiteren Zusatzstoff kann man dem NBM noch mindestens ein Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisulfit-, -hydrogensulfit (-bisulfit) oder -disulfit zumischen. Der Anteil an der Gesamtmischung beträgt bevorzugt 5 - 30 Gew.-%. Vorteilhaft setzt man 5 dabei die Alkalisalze, insbesondere Na_2SO_3 , NaHSO_3 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ zu.

Falls nötig, können ferner noch Korrosionsinhibitoren beigelegt werden. Die Mengen liegen dabei - abhängig natürlich von der Art des Inhibitors - im Bereich von 1 ppm bis 1 Gew.-% bezogen auf 10 die Gesamtmischung.

Bevorzugt wird eine Menge von 5 ppm bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Anteil von 10 ppm bis 0,1 Gew.-% jeweils wieder im Bezug zur Gesamtmischung. In Betracht kommen dabei Substanzen aus 15 den nachfolgenden Gruppen:

- 20 (a) Umsetzungsprodukte aus gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 3 bis 30 C-Atomen und aliphatischen Oligoaminen mit 2 bis 8 N-Atomen, welche zusätzlich Hydroxylgruppen tragen können, oder Dialkanolaminen oder Derivate solcher Umsetzungsprodukte,
- 25 (b) aliphatische Sulfoniumsalze, welche durch zusätzliche hydrophile Gruppen substituiert sein können,
- (c) aliphatische oder aromatische Monocarbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 16 C-Atomen oder deren wasserlöslichen Salzen,
- 30 (d) Triazole oder Derivate hiervon,
- (e) Imidazole oder Derivate hiervon,
- (f) Thiazole oder Derivate hiervon,
- 35 (g) ungesättigte aliphatische Alkohole mit 3 bis 6 C-Atomen,
- (h) Alkenylbernsteinsäure, deren wasserlösliche Salze oder Derivate solcher Alkenylbernsteinsäuren,
- 40 (j) Polymaleinsäuren oder deren wasserlösliche Salze,
- (k) α -Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymere,
- 45 (l) Sulfamidocarbonsäuren oder deren wasserlösliche Salze und/oder

(m) Ammoniumsalze von Sulfonsäuren.

Die Substanzen der Gruppe (a) und ihre Herstellung sind beispielsweise aus EP-A 034 726, DE-A 3 109 826, DE-A 3 109 827, 5 EP-A 103 737 und der deutschen Patentanmeldung 195 202 69.4 bekannt.

Beispiele für Verbindungen der Gruppe (b) sowie Verfahren zu deren Herstellung werden in den Schriften JP-B 1972/10202, 10 DE-A 1 806 653 und DE-A 2 208 894 beschrieben.

Als Inhibitoren der Gruppe (c) kommen vor allem aliphatische Monocarbonsäuren mit 5 bis 12 C-Atomen und/oder deren Natrium- und Kaliumsalze sowie aliphatische Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 15 C-Atomen sowie deren Mono- oder Dinatrium- bzw. -kaliumsalze in Frage. Weiterhin fallen unter diese Gruppe aber auch aromatische Carbonsäuren wie Benzoe-, Methylbenzoe-, Phthal- oder Terephthalsäure sowie deren Natrium- und Kalium- aber auch Ammoniumsalze, welche z. B. auf Piperazin oder Morpholin basieren.

20

Als Triazole (d), kommen insbesondere Kohlenwasserstofftriazole, vor allem Benztriazol und Toluotriazol, in Betracht.

Als Imidazole (e) eignen sich vor allem unsubstituiertes 25 Imidazol, alkyl- oder arylsubstituierte Imidazole wie 1-(C₁- bis C₄-Alkyl)imidazole oder 1-Phenylimidazol, Aminoalkylimidazole, z.B. N-(3-Aminopropyl)imidazol, sowie quaternierte Imidazole, z.B. mit Dimethylsulfat quaterniertes N-Vinylimidazol, letztere sind in der deutschen Patentanmeldung 196 05 509 als Buntmetall- 30 Korrosionsinhibitoren beschrieben.

Als Thiazole (f) kommen insbesondere Kohlenwasserstoffthiazole, z.B. Benzothiazol, in Betracht.

35 Ein typischer Vertreter eines ungesättigten Alkohols (g) ist Propargylalkohol.

Bei den Alkenylbernsteinsäuren (h) bzw. deren Derivaten sind Ammoniumsalze von Alkenylbernsteinsäurehalbamiden, wie sie in der 40 DE-A 41 03 262 beschrieben sind, besonders hervorzuheben. Als Alkenylrest ist hierbei insbesondere ein Polyisobutylrest von Interesse.

Geeignete Polymaleinsäuren (j) sind beispielsweise in der 45 EP-A 065 191 beschrieben.

Typische α -Olefin-Maleinsäure-Copolymere (k) liegen teilweise oder ganz zu den Dicarbonsäure-Strukturen geöffnet vor und sind meist mit Aminen zu Amiden oder Imiden derivatisiert. Als α -Olefine kommen hier insbesondere solche mit 4 bis 20 C-Atomen in Betracht, z.B. iso-Buten, 1-Octen oder 1-Dodecen.

Beispiele für Sulfamidocarbonsäuren (l) sind Sulfonamide der Anthranilsäure sowie Neutralisationsprodukte von Sulfamidocarbonsäuren mit Alkanolaminen, Dialkanolaminen oder Trialkanolaminen.

10

Als Ammoniumsalze von Sulfonsäuren (m) kommen beispielsweise entsprechende Salze der 2-Aminoethansulfonsäure (Taurin) in Betracht.

15 Selbstverständlich können die genannten Zusatzstoffe nicht nur alleine sondern auch in Mischung zugegeben werden, wobei natürlich die Summe der Anteile der Komponenten des NBM 100 Gew.-% ergeben muß.

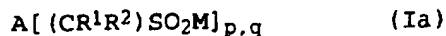
20 Weiter kann der Einsatz der NBM sowohl in gelöster als auch in fester Form erfolgen, wobei diese im Falle der dithionithaltigen NBM bevorzugt ist.

Üblicherweise gibt man je Liter des Färbeflotten- oder Waschbad-
25 volumens 0,1 g bis 5,0 g des NBM, bezogen auf die Trockenmasse, zu.

Im Hochtemperaturausziehverfahren erfolgt die Färbung der Textilien beispielsweise bei 120 - 140°C in Druckkesseln, welche
30 erst bei Temperaturen unter 100°C druckfrei und damit gefahrlos zu öffnen sind. Andererseits läuft die reduktive Nachreinigung der polyesterhaltigen Textilien sowohl in der Färbeflotte als auch in Waschbädern erst oberhalb von etwa 50°C mit zufriedenstellender Geschwindigkeit ab. Der bevorzugte Temperaturbereich während der
35 Nachbehandlung liegt daher bei 50 - 100°C.

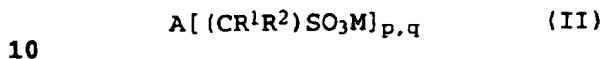
Die Zeitdauer der Nachbehandlung betrug in den aufgeführten Ausführungsbeispielen 5 - 20 min, doch können sich unter betrieblichen Bedingungen davon abweichende Dauern ergeben. Diese werden
40 von Parametern wie etwa der Temperatur, dem Volumen der Färbeflotte oder des Waschbads und damit zusammenhängend der Effizienz der Zumischung des NBM aber natürlich auch durch die Natur der verwendeten Farbmittel beeinflusst.

45 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Mischungen, welche mindestens eine Verbindung der Formel (Ia)



5

und eine synergistisch wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (II)



10

enthalten, worin bedeuten

15 A NR^3_{3-q} oder OR^4_{2-p}

R^1, R^2, R^4 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl

20 R^3 identische oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C_1 - C_4 -Alkylreste

M Äquivalent eines Ammonium-, Alkali- oder Erdalkaliions

25 p 1 oder 2

q 1, 2 oder 3

wobei mindestens einer der Reste R^1 , R^2 , R^4 ein C_1 - C_6 -Alkyl ist,
30 wenn A für OR^4_{2-p} steht.

Beispiele für entsprechende Mischungen und Sulfonate sind bereits bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgeführt.

35 Selbstverständlich können auch hier wiederum "molekular gemischte" Sulfinat/Sulfonate verwendet werden.

Vorzugsweise sind die Sulfinat und Sulfonate in einem molaren Verhältnis von 20 : 1 bis 1 : 20 einzusetzen, was bei den "mole-
40 kular gemischten" Verbindungen sinngemäß bedeutet, daß das Molverhältnis von Sulfinat- zu Sulfonatgruppen vorzugsweise 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt. Insbesondere liegt in beiden Fällen das Verhältnis bei 10 : 1 bis 1 : 10.

45 Weiter sind bevorzugte Mischungen solche, welche als Komponenten (Ia) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe $HOCH(CH_3)SO_2Na$, $H_2NCH_2SO_2Na$, $HN(CH_2SO_2Na)_2$, $N(CH_2SO_2Na)_3$,

$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{Na})_3$ und Natriumsalze der 1-,2-,3-,4-,5-Ethylhexylaminomethansulfinsäure und -ethansulfinsäure und als Komponente (II) mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$,
5 $\text{HN}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_3$, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na})$, $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na})_3$ und Natriumsalze der 1-,2-,3-,4-,5-Ethylhexylaminomethansulfonsäure und -ethansulfonsäure enthalten.

Diesen Mischungen können als weitere Zusatzstoffe mindestens ein
10 Hydroxyketon oder ein sich aus mehreren gleichen oder verschiedenen Hydroxyketonen ableitendes oligo- oder polymeres Produkt, z. B. in einem Anteil an der Gesamtmischung von 5 - 60 Gew.-%,

mindestens ein Dispergiermittel oder Tensid oder eine Mischung
15 daraus, z. B. in einem Anteil an der Gesamtmischung von 2 - 50 Gew.-%, sowie

mindestens ein Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisulfit, -hydrogensulfit oder -disulfit, z. B. in einem Anteil an der
20 Gesamtmischung von 5 - 30 Gew.-%, beigemischt sein.

Selbstverständlich können die genannten Zusatzstoffe alleine oder in Mischung zugegeben werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten im NBM wiederum 100 % ergeben muß. Beispiele für
25 jeweils einzusetzende Zusätze sowie bevorzugt zu verwendende Substanzen wurden bereits weiter oben beschrieben und finden ebenfalls in den beanspruchten Mischungen Verwendung.

Im Bedarfsfalle können den Mischungen noch weitere Komponenten,
30 wie die oben genannten Korrosionsinhibitoren, z. B. in Mengen von 10^{-4} bis 1 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmischung der NBM, beigelegt werden.

Die erfindungsgemäßen Sulfinatmischungen finden, bevorzugt in
35 Form wäßriger Lösungen, Verwendung zur reduktiven Nachreinigung von gefärbten oder bedruckten, polyesterhaltigen Textilien.

Darüberhinaus können solche Mischungen oder auch deren wäßrige Lösungen generell zur Reinigung polyesterhaltiger Textilien ein-
40 gesetzt werden. In diesem Fall würden die färbemittelfremden Verunreinigungen reduktiv entfärbt.

Auch Anwendungen im Reservedruck sind möglich, wobei die nicht einzufärbenden Bereiche des Substrats mit solchen Mischungen oder
45 deren Lösungen behandelt werden.

Im Falle der dithionithaltigen NBM erfolgt deren verfahrensgemäßer Einsatz bevorzugt in fester Form. Hier ist jedoch auch die Verwendung von wäßrigen Lösungen möglich.

- 5 Bei Einsatz von Dispergiermitteln und/oder Tensiden in flüssigem oder gelöstem Zustand muß dies einer festen Formulierung des NBM nicht entgegenstehen. Sofern die restlichen Komponenten in fester Form vorliegen, was bei Dithioniten, säurebindenden Substanzen, Hydroxyketonen und Korrosionsinhibitoren in der Regel der Fall
10 sein wird, reicht deren Bindekapazität für die Aufnahme eines flüssigen oder gelösten Bestandteils, vor allem im hier beanspruchten Anteil von 2 bis 20 Gew.-% an der Gesamtmischung, meist für die Bereitstellung eines granulierbaren und/oder gut rieselfähigen Produkts aus.

15

Beispiele:

A. Flottenfärbungen/Färbungen

- 20 Die Färbungen wurden durchgeführt, indem man texturiertes Polyestergerewebe mit 4 Gew.-% des Farbstoffs zusammen mit 1 g eines handelsüblichen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensates (Tamol®NOP) als Dispergiermittel und 0,5 g Nitrilotriessigsäuresalz (Trilon®A92) als Komplexbildner - beide Zusätze jeweils
25 bezogen auf einen Liter des wäßrigen Färbebad - in essigsaurer Flotte mit einem pH-Wert von 4,5 - 5,0 mit einer Aufheizrate von 1°C/min von anfänglich 70°C auf 130°C erhitzte und bei dieser Endtemperatur 60 min beließ. Das Verhältnis von polyesterhaltigem Gewebe (trocken) in Kilogramm zu Färbebadvolumen in Liter, das
30 sogenannte Flottenverhältnis, betrug 1 : 20.

Nachbehandlung

- Nach beendetem Färbeschritt wurde das NBM bei der Temperatur T
35 der auskühlenden Färbeflotte zugegeben und für die Zeit t einwirken gelassen. Die unterschiedlichen Temperaturen T in °C und Einwirkdauern t in Minuten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Für die unterschiedlichen NBM sind in Tabelle 1 Konzentrationen angegeben, die als Menge des NBM in Gramm auf das Volumen der Färbeflotte (entspricht dem Volumen aus Färbebad einschließlich
40 Polyestergerewebe) in Liter zu verstehen sind. Schließlich wurde das Färbebad abgelassen und das gefärbte Gewebe 5 min mit kaltem Wasser nachgespült.

45

Waschtest

Das nach dem Färbeschritt entweder nur gespülte oder zusätzlich noch nachbehandelte, gefärbte Polyestergewebe wurde zusammen mit
5 einem Stück weißem Polyamidgewebe desselben Trockengewichts im Wasserbad bei einem pH-Wert von 5 und einer Temperatur von 70°C für 30 min erhitzt. Das Flottenverhältnis von Gewebe zu Bad betrug wiederum 1 : 20. Die Wirksamkeit der Nachbehandlung wurde anhand des Grades der Anfärbung des ursprünglich weißen Polyamid-
10 gewebes visuell beurteilt. War dieses weiß geblieben, so fand kein Ausbluten des gefärbten Polyestergewebes statt (Beurteilung ++). Entsprechend wurde geringe bzw. starke Anfärbung des Polyamidgewebes beobachtet, wenn das Polyestergewebe geringfügig bzw. stark ausblutete (Beurteilungen + bzw. -).

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Bsp.	Farbstoff	T (°C)	t (min)	Konz. NBM (g/l)	Nachbehandlungsmittel (NBM)						End- pH- Wert	Er- geb- nis**
					Reduktionsmittel	Gew.%	Säure- bindende Substanz	Gew.%	Hydroxy- keton	Gew.%	Dispergier- mittel bzw. Tensid	
1	ROT	80	10	1.0	Hydrosulfit	50	Na ₂ CO ₃	30	Saccharose	20	—	+
1a*	ROT	80	10	1.0	Hydrosulfit	100	—	—	—	—	—	—
2	BLAU	70	20	2.0	Hydrosulfit	50	Na ₂ CO ₃	10	Glucose	40	—	+
2a*	BLAU	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2b*	BLAU	70	20	2.0	Hydrosulfit	100	—	—	—	—	—	—
3	BLAU	80	20	3.0	Hydrosulfit	35	Na ₂ CO ₃	20	Glucose	25	Tamol NOP / Oxo- alkohol	++
4	ROT	90	10	1.5	Hydrosulfit	40	K ₂ CO ₃	20	Saccharose	30	Tamol NOP	++
5a*	ROT	80	15	1.0	HOCH ₂ SO ₂ Na	100	—	—	—	—	—	+
5b*	ROT	80	15	1.0	HOCH ₂ SO ₂ Na/ HOCH ₂ SO ₃ Na	50/50	—	—	—	—	—	+
6a*	BLAU	80	15	1.0	HOCH ₂ SO ₂ Na	100	—	—	—	—	—	+

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.	Farbstoff	T (°C)	t (min)	Konz. NBM (g/l)	Nachbehandlungsmittel (NBM)						End-pH-Wert	Ergebnis**
					Reduktionsmittel	Gew. %	Säurebindende Substanz	Gew. %	Hydroxyketon	Gew. %	Dispergiermittel bzw. Tensid	
6b*	BLAU	80	15	1.0	HOCH ₂ SO ₂ Na/ HOCH ₂ SO ₃ Na	50/50	—	—	—	—	—	+
7	BLAU	80	15	2.0	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃ / N(CH ₂ SO ₃ Na) ₃	50/50	—	—	—	—	—	+
8	ROT	70	15	2.0	HN(CH ₂ SO ₂ Na) ₂ / Na ₂ SO ₃	80/20	—	—	—	—	—	++
9a	BLAU	90	10	1.0	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃	50	—	—	Glucose	30	Tamol NOP	++
9b	BLAU	90	10	2.0	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃	50	—	—	Glucose	30	Tamol NOP	++
10a	ROT	70	15	1.5	Na-2-Ethylhexyl- aminomethan- sulfonat	100	—	—	—	—	—	++
10b	ROT	70	20	2.0	Na-2-Ethylhexyl- aminomethan- sulfonat	100	—	—	—	—	—	++
11	BLAU	70	20	2.0	Na-2-Ethylhexyl- aminomethansulfonat	100	—	—	—	—	—	++

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nachbehandlungsmittel (NBM)					Ergebnis**									
Bsp.	Farbstoff	T (°C)	t (min)	Konz. NBM (g/l)	Reduktionsmittel	Gew.%	Säurebindende Substanz	Gew.%	Hydroxyketon	Gew.%	Dispergiermittel bzw. Tensid	Gew.%	End-pH-Wert	Ergebnis**
12	ROT	80	15	0.66 ¹	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃ / HOCH(CH ₃)SO ₃ Na	90/10	—	—	—	—	—	—	6.0	++
13	BLAU	80	15	0.66 ¹	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃ / HOCH(CH ₃)SO ₃ Na	90/10	—	—	—	—	—	—	6.0	++
14	ROT	80	15	0.88 ²	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃ / N(CH ₂ SO ₃ Na) ₃ / HOCH(CH ₃)SO ₃ Na	40/50/ 10	—	—	—	—	—	—	6.0	++
15	BLAU	80	15	0.88 ²	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃ / N(CH ₂ SO ₃ Na) ₃ / HOCH(CH ₃)SO ₃ Na	40/50/ 10	—	—	—	—	—	—	6.0	++
16	ROT	80	15	0.88 ²	N(CH ₂ SO ₂ Na) (CH ₂ SO ₃ Na) ₂	100	—	—	—	—	—	—	6.0	++
17	ROT	80	15	0.44 ²	N(CH ₂ SO ₂ Na) (CH ₂ SO ₃ Na) ₂	100	—	—	—	—	—	—	6.0	++

ROT: C.I. Disperse Red 54:1

BLAU: C.I. Disperse Blue 56

*: Vergleichsbeispiel; bei 2a erfolgte keine Nachbehandlung

1: 2 g/l einer 33 gigen wäßrigen Lösung

2: 2 g/l einer 44 gigen wäßrigen Lösung

**: ++ kein Ausbluten

+ geringes Ausbluten

- starkes Ausbluten

Die in Tabelle 1 aufgeführten Beispiele zeigen, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren hervorragende Echtheitsverbesserungen von polyesterhaltigen Textilien erzielt werden. Zudem läßt sich 5 die bisher übliche Zeit- und energieintensive Schrittfolge der Färbung, Wäsche nach der Färbung, alkalischen reduktiven Nachreinigung sowie nochmaligen abschließenden Nachwäsche verkürzen auf den reinen Färbeschritt gefolgt von der Zugabe des NBM in die Färbeflotte und einen abschließenden Waschschrift. Ein weiterer 10 Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der deutlichen Reduzierung der Salzfrachten (überwiegend Na_2SO_4) gegenüber der herkömmlichen Verfahrensweise, auch bei Verwendung dithionithaltiger NBM (Beispiele 1 - 4).

15 B. Reinigung von bedruckten Polyestergeweben/Herstellung der Druckmuster

Als Substrat für den Druck wurde Polyestergewebe "Polyester Satin Qualität" mit 90 g/m^2 (Fa. Syntee) verwendet. Es wurden mittels 20 Schablone $20 \times 20 \text{ cm}$ große Druckmuster mit einem Bedeckungsgrad von 80 % hergestellt. 20 % des Substrates blieben in Form von vier Punkten unbedruckt (Weißfond).

Die beiden eingesetzten Druckpasten enthielten auf 1 kg Wasser:

- 25
- | | |
|------|---|
| 10 g | m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz, |
| 2 g | Zitronensäure, |
| 7 g | Ölsäurebisethanolamid, |
| 30 g | des Dispersionsfarbstoffes Disperse Red 91 (Paste "ROT") |
| 30 | bzw. |
| 30 g | des Dispersionsfarbstoffes Disperse Blue 148 (Paste "BLAU") |

sowie Kernmehlether als Verdickungsmittel zur Einstellung einer 35 Viskosität der fertigen Paste von 40 dPa·s (bestimmt mittels Viskosimeter Haake VT 02).

Zur Herstellung der Drucke wurden die Pasten mit einer handelsüblichen Flachfilmdruckmaschine auf die Substrate aufgebracht und 40 bei 180°C für eine Dauer von 8 Minuten mit Heißdampf fixiert.

Reduktive Waschung

Zur Entfernung des Verdickungsmittels wurden die bedruckten Gewebe 45 mit Wasser, welches mit 1,5 g NaOH je Liter alkalisch gestellt worden war, für eine Dauer von 5 Minuten gespült. Unmittelbar danach erfolgte die reduktive Waschung in einem Waschautomaten des

25

Typs WBRG7 (AHIBA AG) bei 70°C und einer Zeitdauer von 5 Minuten. Für jedes bedruckte Polyestergewebe wurden 400 ml einer wäßrigen Lösung des in Tabelle 2 aufgeführten NBM als Waschbadflüssigkeit eingesetzt. Nach der reduktiven Waschung wurde der Farbton des 5 behandelten Druckes bzw. seine Farbtonveränderung sowie die Anschmutzung des Weißfonds begutachtet. Als weiteres Kriterium wurde die Färbung des Waschbades beurteilt. Ist dieses farblos, so wurde der nicht in der Faser gelöste sondern auf der Polyesterfaser anhaftende, überschüssige Dispersionsfarbstoff 10 vollständig zerstört und führt daher nicht mehr zu einer Einfärbung (Anschmutzung) des Weißfonds.

Tabelle 2 stellt die erfindungsgemäße Waschung der üblichen Polyesterwäsche bzw. der Wäsche, wie sie durch den Stand der Technik 15 nahegelegt wird, gegenüber.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2

Beisp.	Farbstoff	T. (°C)	t (min)	Konz. NBM (g/l)	Nachbehandlungsmittel (NBM)					Ergeb. **
					Reduktionsmittel	Gew. %	Säurebindende Substanz	Gew. %	pH-Wert	
1a	ROT	70	5	1.94	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃ / HOCH(CH ₃)SO ₃ Na [#]	92.8/7.2	---	---	6.0 ^{##}	++
1b	BLAU	70	5	1.94	N(CH ₂ SO ₂ Na) ₃ / HOCH(CH ₃)SO ₃ Na [#]	92.8/7.2	---	---	6.0 ^{##}	++
1a*	ROT	70	5	4.0	Hydrosulfit	50	NaOH	50	13.0	+
1b*	BLAU	70	5	4.0	Hydrosulfit	50	NaOH	50	13.0	+
2a*	ROT	70	5		HOCH ₂ SO ₂ Na		-	-	6.0	+
2b*	BLAU	70	5		HOCH ₂ SO ₂ Na		-	-	6.0	+
3a*	ROT	70	5		HOCH ₂ SO ₂ Na/ HOCH ₂ SO ₃ Na		-	-	6.0	+
3b*	BLAU	70	5		HOCH ₂ SO ₂ Na/ HOCH ₂ SO ₃ Na		-	-	6.0	+

ROT: Disperse Red 91

BLAU: Disperse Blue 148

*: Vergleichsbeispiel

**: ++ keine Farbtonänderung, Waschbad über lange Zeit farblos, keine Färbung des Weißfonds

+: kaum Farbtonänderung, schnelle Färbung des Waschbades

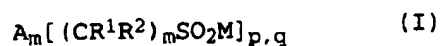
#: als 70 %ige wäßrige Lösung eingesetzt

##: pH-Wert mit 2 g Zitronensäure und Natronlauge eingestellt

Patentansprüche

1. Verfahren zur reduktiven Nachreinigung von gefärbten oder bedruckten, polyesterhaltigen Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man der sauren Färbeflotte oder dem Waschbad als Nachbehandlungsmittel eine Mischung zusetzt, welche als Komponenten enthält

- a) mindestens eine Verbindung der Formel (I)



worin bedeuten

A NR^3_{3-q} oder OR^4_{2-p}

R^1, R^2, R^4 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl

R^3 identische oder verschiedene Reste ausgewählt aus der Gruppe Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl ggf. substituiert durch ein bis drei C_1 - C_4 -Alkylreste

M Äquivalent eines Ammonium-, Alkali- oder Erdalkaliions

m 0 oder 1

p 1 oder 2

q 1, 2 oder 3

wobei mindestens einer der Reste R^1, R^2, R^4 ein C_1 - C_6 -Alkyl ist, wenn A für OR^4_{2-p} steht, und wobei für den Fall, daß m gleich 0 ist:

p, q den Wert 2 annimmt

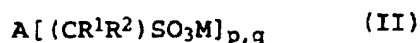
und

die Verbindung der Formel (I) in Mischung mit einer Menge an säurebindender Substanz verwendet wird, welche ausreicht, um den pH-Wert der Färbeflotte oder des Waschbades um 1 bis 3 Einheiten zu erhöhen,

5

b) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung der Formel (II)

10



15

worin A, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , M, p und q dieselbe allgemeine Bedeutung wie in Formel (I) besitzen, wobei die Auswahl dieser Variablen im konkreten Einzelfall für die Verbindungen der Formeln (I) und (II) nicht gleich sein muß

20

c) und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für m gleich 0 die Verbindung der Formel (I) in Mischung mit säurebindenden Substanzen aus der Gruppe Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalihydrogencarbonat, -carbonat, -oxid, -hydroxid, -hydrogensulfit, -sulfit, -hydrogenphosphat oder -phosphat zusetzt.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man für m gleich 0 die Verbindung der Formel (I) und die säurebindende Substanz in einem Gewichtsverhältnis von 3:1 bis 1:1 einsetzt.

35

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung der Formel (I) mit mindestens einer Verbindung der Formel (II) in einem molaren Mischungsverhältnis von 20:1 bis 1:20 einsetzt.

40

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Nachbehandlungsmittel als weitere Zusatzstoffe enthält mindestens

45

ca) ein Hydroxyketon oder ein sich aus mehreren gleichen oder verschiedenen Hydroxyketonen ableitendes oligo- oder polymeres Produkt und/oder

- cb) ein Dispergiermittel oder Tensid oder eine Mischung daraus und/oder
- 5 cc) ein Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisulfit, -hydrogen-sulfit oder -disulfit.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzstoffe in einem Anteil von
- 10 ca) 5-60 Gew.-%,
- cb) 2-50 Gew.-%,
- cc) 5-30 Gew.-%
- 15 an der Gesamtmischung des Nachbehandlungsmittels enthalten sind.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 3, 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nachbehandlungsmittel eine Mischung zu-
- 20 setzt, welche als Komponenten enthält
- a) mindestens ein Dithionit $S_2O_4M_2$ in Mischung mit einer säurebindenden Substanz, ausgewählt aus der Gruppe der
- 25 Alkali- und Erdalkalicarbonate oder -hydrogencarbonate,
- b) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung (II) ausgewählt aus der Gruppe $HOCH(CH_3)SO_3Na$, $H_2NCH_2SO_3Na$, $HN(CH_2SO_3Na)_2$, $N(CH_2SO_3Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_3Na$, $HN(CH(CH_3)SO_3Na)_2$,
- 30 $N(CH(CH_3)SO_3Na)_3$ und Natriumsalze der 1-, 2-, 3-, 4-, 5-Ethylhexylaminomethansulfonsäure und -ethansulfonsäure und
- c) gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff aus
- 35 der Gruppe der Mono- oder Disaccharide und/oder ein Tensid und/oder ein Dispergiermittel.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nachbehandlungsmittel eine Mischung zu-
- 40 setzt, welche als Komponenten enthält
- a) mindestens eine Verbindung (I) ausgewählt aus der Gruppe $HOCH(CH_3)SO_2Na$, $H_2NCH_2SO_2Na$, $HN(CH_2SO_2Na)_2$, $N(CH_2SO_2Na)_3$, $H_2NCH(CH_3)SO_2Na$, $HN(CH(CH_3)SO_2Na)_2$, $N(CH(CH_3)SO_2Na)_3$ und
- 45 Natriumsalze der 1-, 2-, 3-, 4-, 5-Ethylhexylaminomethansulfinsäure und -ethansulfinsäure und

- b) gegebenenfalls mindestens eine Verbindung (II) ausgewählt aus der Gruppe $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_3$, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na})_3$ und Natriumsalze der 1-, 2-, 3-, 4-, 5-Ethylhexylaminomethansulfonsäure und -ethansulfonsäure und
- c) gegebenenfalls mindestens einen weiteren Zusatzstoff aus der Gruppe der Mono- oder Disaccharide und/oder ein Tensid und/oder ein Dispergiermittel.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man das Nachbehandlungsmittel in fester Form einsetzt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Nachbehandlungsmittel in einer auf die Trockenmasse bezogenen Menge von 0.1 bis 5.0 g je Liter des Färbeflotten- oder Waschbadvolumens einsetzt.
11. Mischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (Ia)
- $$\text{A}[(\text{CR}^1\text{R}^2)\text{SO}_2\text{M}]_{p,q} \quad (\text{Ia})$$
- und eine synergistisch wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (II) nach Anspruch 1 und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.
12. Mischung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten (Ia) und (II) in einem molaren Verhältnis von 20:1 bis 1:20 vorliegen.
13. Mischung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (Ia) ausgewählt ist aus der Gruppe $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{Na}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Na})_3$, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{Na})_3$ und Natriumsalze der 1-, 2-, 3-, 4-, 5-Ethylhexylaminomethansulfinsäure und -ethansulfinsäure und
- die Komponente (II) ausgewählt ist aus der Gruppe $\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_3$, $\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{HN}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na})_2$, $\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Na})_3$ und

31

Natriumsalze der 1-, 2-, 3-, 4-, 5-Ethylhexylaminomethansulfonsäure und -ethansulfonsäure.

14. Mischung nach den Ansprüchen 11 bis 13, welche als weitere
5 Zusatzstoffe enthält
- ca) ein Hydroxyketon oder ein sich aus mehreren gleichen oder
verschiedenen Hydroxyketonen ableitendes oligo- oder
polymeres Produkt und/oder
10 cb) ein Dispergiermittel oder Tensid oder eine Mischung
daraus und/oder
- cc) ein Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalisulfit, -hydrogen-
15 sulfit oder -disulfit.
15. Mischung nach Anspruch 14, welche die Zusatzstoffe in einem
Anteil von
- 20 ca) 5-60 Gew.-%,
cb) 2-50 Gew.-%,
cc) 5-30 Gew.-%
25 an der Gesamtmischung des Nachbehandlungsmittels enthält.
16. Verwendung einer wäßrigen Lösung einer Mischung nach den An-
sprüchen 11 bis 15 als Nachbehandlungsmittel zur reduktiven
30 Nachreinigung von gefärbten oder bedruckten polyesterhaltigen
Textilien.
- 35
- 40
- 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03753

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 D06P5/04 D06P5/06 D06P1/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 379 645 A (SANDOZ SA) 1 September 1978 see page 5, line 23 - page 6, line 1; claims	1-16
A	US 4 400 174 A (BLUM ADOLF ET AL) 23 August 1983 see column 3, line 45 - column 4, line 26; claims	1-16
A	GB 1 139 558 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG.) 8 January 1969 see the whole document	1

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 1997

Date of mailing of the international search report

11/12/1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03753

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 058 (C-1159), 31 January 1994 & JP 05 272075 A (NAGASE SANGYO KK), 19 October 1993, cited in the application see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>DE 27 44 607 B (BASF AG.) 29 March 1979 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 290 (C-0731), 22 June 1990 & JP 02 091285 A (SANYO CHEM IND LTD), 30 March 1990, cited in the application see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
A	<p>T.M. BALDWINSON: "Some Observations on Colour Fastness to Washing with Particular Reference to Disperse Dyes on Polyester" JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS., vol. 91, no. 4, April 1975, BRADFORD GB, pages 97-102, XP002048091 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-16
A	<p>DR. S. HEIMANN: "Neue Möglichkeit zur Nachbehandlung gefärbter Polyesterfasern" CHEMIEFASERN TEXTIL-INDUSTRIE., vol. 30, no. 11, November 1980, FRANKFURT AM MAIN DE, pages 898-901, XP002048092 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03753

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2379645 A	01-09-78	CH 619587 A	15-10-80
		DE 2803289 A	10-08-78
		GB 1587384 A	01-04-81
		HK 81684 A	02-11-84
		JP 1641913 C	18-02-92
		JP 53098483 A	28-08-78
		JP 62056275 B	25-11-87
		US 4286961 A	01-09-81
US 4400174 A	23-08-83	DE 3113732 A	21-10-82
		CA 1182255 A	12-02-85
GB 1139558 A		BE 708904 A	16-05-68
		CH 457354 A	
		DE 1619501 A	10-09-70
		FR 1550671 A	20-12-68
		NL 6800024 A	04-07-68
DE 2744607 B	29-03-79	AT 371856 B	10-08-83
		BE 870976 A	03-04-79
		CA 1121559 A	13-04-82
		CH 641307 A,B	29-02-84
		DK 437878 A,B,	05-04-79
		FR 2405326 A	04-05-79
		GB 2007727 A,B	23-05-79
		JP 1396127 C	24-08-87
		JP 54059480 A	14-05-79
		JP 62000268 B	07-01-87
		NL 7809993 A,B,	06-04-79
		SE 430263 B	31-10-83
		SE 7810252 A	05-04-79
		US 4240792 A	23-12-80
		ZA 7805598 A	31-10-79

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03753

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D06P5/04 D06P5/06 D06P1/62

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 379 645 A (SANDOZ SA) 1. September 1978 siehe Seite 5, Zeile 23 - Seite 6, Zeile 1; Ansprüche	1-16
A	US 4 400 174 A (BLUM ADOLF ET AL) 23. August 1983 siehe Spalte 3, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 26; Ansprüche	1-16
A	GB 1 139 558 A (FARBENFABRIKEN BAYER AG.) 8. Januar 1969 siehe das ganze Dokument	1

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
25. November 1997	11/12/1997
Name und Postanschnitt der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Blas, V

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Seite 1 von 2

07/31/2002, EAST Version: 1.03.0002

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 058 (C-1159), 31.Januar 1994 & JP 05 272075 A (NAGASE SANGYO KK), 19.Oktober 1993, in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1
A	DE 27 44 607 B (BASF AG.) 29.März 1979 siehe das ganze Dokument ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 290 (C-0731), 22.Juni 1990 & JP 02 091285 A (SANYO CHEM IND LTD), 30.März 1990, in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1
A	T.M. BALDWINSON: "Some Observations on Colour Fastness to Washing with Particular Reference to Disperse Dyes on Polyester" JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS., Bd. 91, Nr. 4, April 1975, BRADFORD GB, Seiten 97-102, XP002048091 siehe das ganze Dokument ---	1-16
A	DR. S. HEIMANN: "Neue Möglichkeit zur Nachbehandlung gefärbter Polyesterfasern" CHEMIEFASERN TEXTIL-INDUSTRIE., Bd. 30, Nr. 11, November 1980, FRANKFURT AM MAIN DE, Seiten 898-901, XP002048092 siehe das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03753

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2379645 A	01-09-78	CH 619587 A	15-10-80
		DE 2803289 A	10-08-78
		GB 1587384 A	01-04-81
		HK 81684 A	02-11-84
		JP 1641913 C	18-02-92
		JP 53098483 A	28-08-78
		JP 62056275 B	25-11-87
		US 4286961 A	01-09-81
US 4400174 A	23-08-83	DE 3113732 A	21-10-82
		CA 1182255 A	12-02-85
GB 1139558 A		BE 708904 A	16-05-68
		CH 457354 A	
		DE 1619501 A	10-09-70
		FR 1550671 A	20-12-68
		NL 6800024 A	04-07-68
DE 2744607 B	29-03-79	AT 371856 B	10-08-83
		BE 870976 A	03-04-79
		CA 1121559 A	13-04-82
		CH 641307 A,B	29-02-84
		DK 437878 A,B,	05-04-79
		FR 2405326 A	04-05-79
		GB 2007727 A,B	23-05-79
		JP 1396127 C	24-08-87
		JP 54059480 A	14-05-79
		JP 62000268 B	07-01-87
		NL 7809993 A,B,	06-04-79
		SE 430263 B	31-10-83
		SE 7810252 A	05-04-79
		US 4240792 A	23-12-80
		ZA 7805598 A	31-10-79

DERWENT-ACC-NO: 1998-101731

DERWENT-WEEK: 200130

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Simple reductive cleaning of dyed or printed polyester textile whilst

avoiding pollution - uses mixture of dithionite or sulphinate with enough

acid-binding agent to increase pH of acid dyebath slightly and optionally

sulphonate and other additives

INVENTOR-NAME: BECKMANN, E; KARL, U ; KRUGER, R ;

TRITSCHLER, C ; KRUEGER, R

; TRITSCHLER, U K C

PRIORITY-DATA: 1996DE-1029453 (July 23, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
KR 2000067955	November 25, 2000	N/A
000	D06P 005/04	
A	January 29, 1998	N/A
017	D06P 005/04	
DE 19629453 A1	January 29, 1998	G
035	D06P 005/04	
WO 9803725 A1	February 10, 1998	N/A
000	D06P 005/04	
AU 9736950 A	March 31, 1999	N/A
033	D06P 000/00	
ZA 9706464 A	May 12, 1999	G
000	D06P 005/04	
EP 914516 A1	August 18, 1999	N/A
000	D06P 005/04	
CN 1226298 A	August 17, 1999	N/A
000	D06P 005/04	
BR 9710492 A	November 17, 1999	N/A
000	D06P 005/04	
CZ 9900188 A3	May 1, 1999	N/A
000	D06P 005/04	
MX 9900761 A1	November 7, 2000	N/A
039	D06P 001/62	
JP 2000514879		
W		

INT-CL (IPC): C07C049/17; C07C309/07 ; C07C309/14 ;

D06P000/00 ;

D06P001/62 ; D06P003/54 ; D06P005/04 ; D06P005/06 ;

D06P005/10

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19629453A

BASIC-ABSTRACT: Reductive cleaning of dyed or printed polyester textiles comprises treating the acid dye bath or washing bath with a mixture containing:

(a) compound(s) of formula $Am[(CR_1R_2)mSO_2M]p,q$ (I) mixed with enough acid-binding agent to increase the pH of the bath by 1-3 units; (b) optionally compound(s) of formula $A[(CR_1R_2)SO_3M]p,q$ (II); and (c) optionally other additives. In formulae, $A = NR_{33-q}$ or OR_{42-p} ; $R_1, R_2, R_4 =$ hydrogen (H) or 1-6 carbon (C) alkyl; $R_3 = H, 1-20$ C alkyl or 3-8 C cycloalkyl, optionally mono- to tri-substituted by 1-4 C alkyl; $M =$ the equivalent of an ammonium or alkali(ne earth) ion; $m = 0$ or 1; $p = 1$ or 2; $q = 1, 2$ or 3; at least one of $R_1, R_2, R_4 = 1-6$ C alkyl if $A = OR_{42-p}$; and $p, q = 2$ if $m = 0$.

Also claimed are: (i) mixtures containing compound(s) (I; $m = 1$), a synergistic amount of compound(s) (II) and optionally other additives; and (ii) the use of an aqueous solution of this mixture as agent for reductive cleaning of dyed or printed polyester textiles.

Preferably if $m = 0$, (I) is mixed with an ammonium or alkali(ne earth) (H) carbonate, (hydr)oxide, (H) sulphite or (H) phosphate as acid-binding agent, especially in 3:1 to 1:3 weight ratio. The (I):(II) molar ratio is 20:1 to 1:20. Suitable additives and amounts are (ca) a hydroxyketone or oligomer or polymer derived from hydroxy ketone(s), 5-60 wt.%; (cb) a dispersant and/or surfactant, 2-50 wt.%; and/or (cc) an ammonium or alkali(ne earth) sulphite, H sulphite or disulphite, 5-30 wt.%. Especially suitable mixtures contain (a-1) dithionite(s) MubstrateSubstrateOncludes mixed with alkali(ne earth) (H) carbonate or (a-2) compound(s) (I) selected from $HOCH(CH_{utput})SO_{ubstrate}Na$,

HubstrateNCHubstrateSOubstrateNa,
 HN(CHubstrateSOubstrateNa)ubstrate,
 N(CHubstrateSOubstrateNa)utput,
 HubstrateNCH(CHutput)SOubstrateNa,
 HN(CH(CHutput)SOubstrateNa)ubstrate,
 N(CH(CHutput)SOubstrateNa)utput and the Na
 salts of 1-, 2-, 3-, 4- and 5-ethylhexyl(m)ethanesulphinic
 acids, (b)
 optionally compound(s) (II) selected from
 HOCH(CHutput)SOutputNa,
 HubstrateNCHubstrateSOutputNa,
 HN(CHubstrateSOutputNa)ubstrate,
 N(CHubstrateSOutputNa)utput, HubstrateNCH(CHutput)S
 OutputNa,
 HN(CH(CHutput)SOutputNa)ubstrate,
 N(CH(CHutput)SOutputNa)utput.

ADVANTAGE - Using agents containing (I) is very effective,
 makes the process
 simpler and more flexible and simplifies dosing. It
 eliminates the need for
 the fresh water wash and saves time, water and energy. The
 waste liquor is
 colourless and contains little salt.

----- KWIC -----

Document Identifier - DID:

WO 9803725 A1